

실리콘러버-지지체 염화이온선택성 막전극

司空罔弼 · 金振穆 · 車根植

광운대학교 이과대학 화학과, 기초과학연구소

(1997. 9. 1 접수)

Silicone Rubber Membrane-Based Chloride Ion-Selective Electrode

Dong Sik Sakong, Jin Mog Kim, and Geun Sig Cha

Department of Chemistry and Research Institute of
Basic Science, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

(Received September 1, 1997)

요 약. Tetradecyltrimethylammonium chloride(TDTMACl)을 첨가한 실리콘러버-지지체 전극막은 생체시료 중 염화이온의 측정시 보다 향상된 전기화학적 특성을 나타내기 위하여 사용되었다. 이때 최적화된 전극막의 조성비는 95.4 wt% 실리콘러버, 4.6 wt% TDTMACl이며 이 전극막의 pH 감응성은 pH 6-10 영역에서 무시할 수 있었다. 이들 전극막들의 염화이온에 대해 감응기울기는 10-300 mM 영역에서 -37.5 mV/decade로 이론적인 Nernstian 감응기울기에는 못 미쳤으나 살리실레이트 이온 등 다른 음이온에 대한 선택성은 매우 우수하였다: $K^{pot}_{Cl/NO_3}=1.3$, $K^{pot}_{Cl/Cl^-}=2.0$, $K^{pot}_{Cl/SA}=0.8$, $K^{pot}_{Cl/SCN}=2.0$, $K^{pot}_{Cl/CO_3}=0.8$. 또한 실리콘러버-지지체 전극막은 PVC-지지체 전극막에 비해 고체상 전극표면에 대한 접착력이 우수하므로 CWE형 고체상 전극에 도입되었을 때 향상된 전극수명을 나타내었다. 이들 고체상 전극들은 35일까지 염화이온에 대한 감응기울기나 살리실레이트 이온에 대한 감응성에 변화없이 우수하게 작동함을 알 수 있었다.

ABSTRACT. Silicone rubber-matrix membranes doped with tetradecyltrimethylammonium chloride (TDTMACl) are used to enhance electrode performance for chloride measurements in physiological samples. The optimized membrane formulation incorporates 95.4 wt% silicone rubber and 4.6 wt% TDTMACl, and its pH response is negligible in the range of pH 6-10. The TDTMACl-doped silicone rubber membrane exhibits sub-Nernstian response to chloride from 10 to 300 mM (-37.5 mV/decade), but its selectivities for chloride over other anions are remarkably enhanced: $K^{pot}_{Cl/NO_3}=1.3$, $K^{pot}_{Cl/Cl^-}=2.0$, $K^{pot}_{Cl/SA}=0.8$, $K^{pot}_{Cl/SCN}=2.0$ and $K^{pot}_{Cl/CO_3}=0.8$. Furthermore, since the silicone rubber-matrix membrane exhibits better adhesion to the solid surface than do PVC membranes, the lifetime of the coated-wire type membrane electrode is greatly improved. The response properties toward chloride and salicylate for solid-state sensor are not significantly changed after at least 35 days of use.

서 론

생체내 세포외액의 주된 음이온인 염화이온(chloride; Cl^-)은 신체내의 물분압 및 삼투압을 유지하고 혈액량과 혈압을 조절하며 산-염기 평형에도 중요한 역할을 하는 음이온이다.¹ 따라서 혈액중 염화이온의 농도를 신속, 정확하게 측정하는 것은 임상학적으로 매우 중요한 의미를 지닌다.

이온선택성 전극(ion-selective electrode; ISE)을 이

용한 염화이온의 측정은 감응시간이 빠르기 때문에 대량분석이 용이하고, 시료의 색깔이나 탁도 등에 영향을 받지 않으므로 시료의 전처리 단계가 필요없으며 다른 분석 방법에 비해 가격이 저렴하다는 장점을 가지므로 자동화된 혈액분석장비에 널리 이용되어 왔다.^{2,3} 특히 고분자 지지체(matrix)에 특정 이온에 대해 감응성을 갖는 이온선택성 물질(ionophore)과 비휘발성 유기용매인 가소제(plasticizer) 등

을 첨가한 고분자형 이온선택성 막전극(ion-selective membrane electrode; ISME)은 전극막 제작이 용이하고 우수한 전기화학적 특성을 가지므로 폭 넓은 연구개발이 진행되어 왔다.^{4,6}

현재 염화이온선택성 물질로 가장 널리 사용되고 있는 화합물은 tridodecylmethylammonium chloride (TDMACI) 등과 같은 4차 암모늄 염류(quaternary ammonium salt)이다. 그러나 이와 같은 물질을 이온 활성물질로 사용한 염화이온선택성 막전극은 소위 Hofmeister 서열로 알려져 있는 음이온선택성 경향($\text{ClO}_4^- > \text{IO}_4^- > \text{SCN}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- = \text{SO}_4^{2-} = \text{HPO}_4^{2-}$)⁷을 따르므로 친유성 음이온들(SCN^- , ClO_4^- , IO_4^- , 살리실레이트 등), 특히 임상학적 응용에 있어서는 아스피린과 같은 진통제, 진정제 등을 복용했을 때 혈액내 소량 존재하는 살리실레이트 이온에 대한 방해작용이 심각하다는 단점을 가지므로 그 응용에 제한을 받아왔다.

지금까지 살리실레이트 이온에 대한 방해작용을 제거하기 위한 방법으로는 보다 향상된 선택성을 갖는 새로운 이온선택성 물질을 사용하는 방법^{8,15}과 전극막 표면에 친수성의 기능막을 도입함으로써 상대적으로 친유성인 살리실레이트 이온의 감응을 차단하는 방법이 보고되어 있다.^{16,17} 주석(Sn),^{8,9} 망간(Mn),^{10,12} 인듐(In)¹¹ 등을 중심금속으로 포함하는 금속 포르피린과 수은(Hg)^{14,15}을 포함한 유기금속 화합물 등은 위에서 언급한 Hofmeister 서열에서 벗어난 이온경향성을 갖는다고 알려져 있다. 그러나 이와같은 화합물을 이온선택성 물질로 사용한 전극막의 경우, 이들 전극막들이 임상학적 응용에 있어서 충분한 정도의 살리실레이트 이온에 대한 선택성을 갖지 못하거나 화합물 자체의 안정성 부족 등으로 인한 전극막의 불안정성 등이 여전히 문제점으로 남아 있다. 또한 전극막의 한쪽 표면에 얇은 친수성 기능막을 도입한 비대칭형 염화이온선택성 막전극의 경우에는 전극막의 감응시간이 느려지고 이중막을 도입해야 하므로 제작이 까다롭다는 단점을 지니고 있다.

위와같은 임상혈액분석시 사용되는 염화이온선택성 전극막의 경우 상용화를 위한 센서 개발에서의 주요 관심사는 살리실레이트 이온에 대한 방해작용을 제거하는 것뿐만 아니라 검사방식의 간편화, 측정기기의 보편화 등에 유리한 소형 고체상 전극(solid-state electrode)으로의 개발도 주요 연구대상이 되어 왔다.

이때 고체상 전극의 전기화학적 특성은 전극막의 전극표면에 대한 접착력이 중요한 요인으로 작용하게 된다. 이온선택성 전극막의 조성중에서 고체상 전극 표면과의 접착력을 결정짓는 가장 중요한 요소는 고분자 지지체로, 지금까지 poly(vinyl chloride)(PVC)가 일반적으로 사용되어 왔다.^{18,19} 그러나 PVC-지지체 이온선택성 막은 고체상 전극표면과의 계면의 불안정으로 인한 감응성의 감소나 noise의 발생, 그리고 약한 접착력으로 인한 짧은 전극수명 등이 문제가 되어 왔다.^{19,21} 이를 개선하기 위해 고체상 전극의 주요 재질인 silica 및 alumina계 표면과의 접착력이 우수하다고 알려진 폴리우레탄(polyurethane)^{17,22}과 실리콘러버(silicone rubber)²³ 등을 대체 지지체로 이용하고자 하는 연구가 활발히 진행되어 왔다.

본 연구에서는 고체상 전극표면에 대해 우수한 접착력을 가지며 생체액중 염화이온의 정량분석시 살리실레이트 이온에 대한 방해작용이 제거된 염화이온선택성 전극막을 개발하는 것을 목적으로 하고 있다. 이를 위해 이온선택성 물질로 여러 종류의 4차 암모늄 염류의 화합물을 사용하고, 지지체로 폴리우레탄과 실리콘러버를 사용하여 다양한 조성비를 갖는 전극막을 제조하고 이들의 전기화학적 감응특성을 조사하였다. 또한 최적화된 전극막의 고체상 전극으로의 도입 가능성을 조사하였다.

실 험

시 약. Tridodecylmethylammonium chloride(TDMACI), tetrabutylammonium chloride(TBACI), dodecyltrimethylammonium chloride(DTMACI), trioctylmethylammonium chloride(TOMACI), bis(2-ethylhexyl) adipate(DOA), bis(2-ethylhexyl) sebacate(DOS), 2-nitrophenyl octyl ether(NPOE)와 지지체로 사용된 poly(vinyl chloride)(PVC)는 Fluka사(Ronkonkoma, NY, USA)의 제품을 사용하였고, tetradecyltrimethylammonium chloride(TDTMACI), octyltrimethylammonium chloride(OTMACI), distearyl dimethylammonium chloride(DSDMACI)는 TCI사(Tokyo, Japan)의 제품을 사용하였다. 그리고 di(2-ethylhexyl) maleate(DOM), dodecyl phthalate(DUP)는 Scientific Polymer Products 사(Ontario, NY, USA)의 제품을 사용하였고, 폴리우레탄은 Thermedics사(Woburn, MA, USA)의 Tecoflex

폴리우레탄(SG-80A)을, 실리콘러버는 Dow Corning 사(Midland, MI, USA)의 3140 RTV를 사용하였다.

그밖에 실험에 사용된 모든 시약은 분석시약등급(analytical reagent grade)이 사용되었다. 표준용액이나 완충용액의 제조에는 탈이온화된 증류수(18 M Ω ·cm; Yamato Millipore WQ 500)를 사용하였다.

재래식 염화이온선택성 막전극의 제조. 염화이온선택성 전극막의 제조를 위한 지지체로는 PVC, 폴리우레탄, 실리콘러버를 사용하였고, 가소제로는 DOA, DOS, NPOE, DOM, DUP를 사용하였다. 또한 이온선택성 물질로는 DTMACl, TOMACl, OTMACl, TDTMACl, TBACl, DSDMACl 등을 사용하였으며 이를 현재까지 염화이온선택성 물질로 가장 널리 사용되는 화합물 중의 하나인 TDMACl과 비교하였다.

이들 염화이온선택성 전극막은 지지체, 가소제, 이온선택성 물질을 용매인 THF에 녹여 유리판이나 Teflon 판 위에 놓여 있는 직경 22 mm, 높이 약 1 cm 인 유리관에 부어 성형하였다(PVC나 폴리우레탄 지지체의 경우 THF 0.8 ml, 실리콘러버 지지체의 경우 THF 0.4 ml). 이때 성형용액에 포함된 전극물질들의 전채무게는 200 mg을 기준으로 제조되었다. 사용된 용매는 PVC나 폴리우레탄 지지체 전극막의 경우 하루정도 대기중에 방치하여 증발시켰고, 실리콘러버 지지체 전극막의 경우에는 4일 이상 건조시켜 성형하였다.

위와같은 방법으로 제작된 각종 염화이온선택성 전극막은 직경 5.5 mm의 원형으로 잘라내어 Phillips 전극채(IS-561; Glasblascrci Moller, Zurich)에 장착하여 작동전극으로 사용하였으며 내부기준용액으로는 0.1 M NaH₂PO₄, 0.1 M Na₂HPO₄, 그리고 0.01 M NaCl의 혼합용액이 사용되었다.

고체상 염화이온선택성 막전극의 제작. 본 연구에서는 고체형 전극의 가장 간편한 형태인 coated wired electrode(CWE)를 직접 제작하여 실험하였다. CWE는 은(Ag) 금속선(2 cm length, 1 mm o.d.) 끝 부분의 선택성 막이 입혀질 부분을 제외한 나머지 부분을 용액에 노출되지 않도록 절연체로 감싸줌으로써 제작하였다.

고체상 염화이온선택성 막전극은 재래식 전극에서 일련의 최적화 과정을 통해 결정된 전극막 조성(95.4 wt% 실리콘러버, 4.6 wt% TDTMACl)을 THF 용매 0.3 ml(200 mg 기준)에 녹이고, 이 성형용액에

위의 방법으로 제작된 CWE를 3-4회 담갔다 꺼내어 전극표면에 얇은 막을 입힘으로써 제작하였다.

전위차 측정. 제작된 재래식 및 고체상 작동전극과 외부기준전극(Orion double junction Ag/AgCl; Model 90-82) 사이의 전위차 측정은 자체 제작된 16채널 A/D 변환기를 통해 컴퓨터로 저장되어 처리하였다. 완충용액은 universal buffer(10.0 mM Na₂PO₄, 6.7 mM citric acid, 11.4 mM boric acid)를 NaOH로 적정하여 pH 5.5와 7.4로 맞추어 사용하였으며 염화이온선택성 막전극의 선택계수(selectivity coefficient)는 전위차대응법(matched-potential method)을 이용하여 구하였다.²⁴

결과 및 고찰

본 연구에서는 이온선택성 물질로 다양한 4차 암모늄 염을 사용하고, 지지체 및 가소제의 종류 및 함량을 변화시킴으로써 염화이온 측정시 살리실레이트 이온과 같은 친유성 음이온의 방해작용을 제거하고자 하였다.

염화이온선택성 전극막의 최적화 과정. 먼저 다양한 4차 암모늄 염(DTMACl, TOMACl, TDTMACl, OTMACl, TBACl, DSDMACl)을 PVC, 폴리우레탄 및 실리콘러버 지지체에서의 감응특성을 조사하였다. 이때 전극막의 조성은 PVC-, 폴리우레탄-지지체 전극막의 경우에는 33 wt% 지지체, 1 wt% 이온선택성 물질, 66 wt% DOA이었고, 실리콘러버-지지체 전극막은 90 wt% 지지체, 1 wt% 이온선택성 물질, 9 wt% DOA였다. 이때 TDTMACl 조성의 전극막을 제외하고는 지지체의 종류변화에 관계없이 염화이온에 대한 감응성이 매우 작은 감응특성을 나타내었다. Fig. 1은 여러 지지체 내에서의 TDTMACl 첨가 전극막의 염화이온과 살리실레이트 이온에 대한 감응특성을 기존의 TDMACl 첨가 전극막과 비교하여 나타낸 것이다. 그림에서도 볼 수 있듯이 TDMACl 첨가 전극막의 경우(Fig. 1(A), (B)), PVC나 폴리우레탄, 실리콘러버 등 어느 지지체 전극막의 경우에도 모두 염화이온과 살리실레이트 이온에 대해 비슷한 감응특성을 나타내는 것을 알 수 있다. 그러나 TDTMACl을 이온선택성 물질로 사용한 전극막의 경우(Fig. 1(C), (D))에는 PVC와 폴리우레탄-지지체 전극막에서는 어느 이온에 대해서도 감응하지 않다

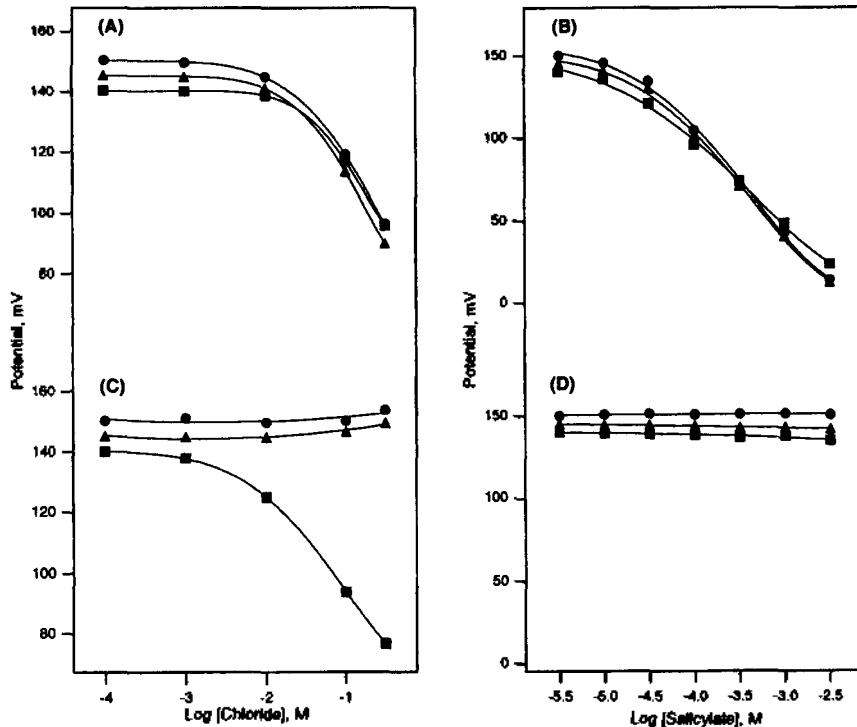


Fig. 1. Potentiometric responses of three different matrices membranes based on TDMACI (A, B) and TDTMACI (C, D): -●- PVC; -▲- polyurethane; -■- silicone rubber. The background electrolyte was universal buffer, pH 5.5.

가 오직 실리콘러버-지지체 전극막에서만 염화이온에 대해서는 우수한 감응성을 나타내고, 살리실레이트 이온에 대해서는 여전히 그 감응성이 현저히 감소한 특이할 만한 감응특성을 나타내었다. 따라서 본 연구에서는 실리콘러버-지지체 TDTMACI 첨가 전극막의 최적화 과정을 통해 가장 우수한 전극막

조성비를 얻고자 하였다.

이를 위해 먼저 이온선택성 물질의 함량변화를 시도하여 1.0~18.2 wt%까지 다양한 무게비의 TDTMACI이 첨가된 전극막을 제조하였다(이때 가소제의 함량은 9.0 wt%로 고정). Fig. 2는 TDTMACI의 함량 변화에 따른 감응특성을 나타낸 것으로 TDTMACI이

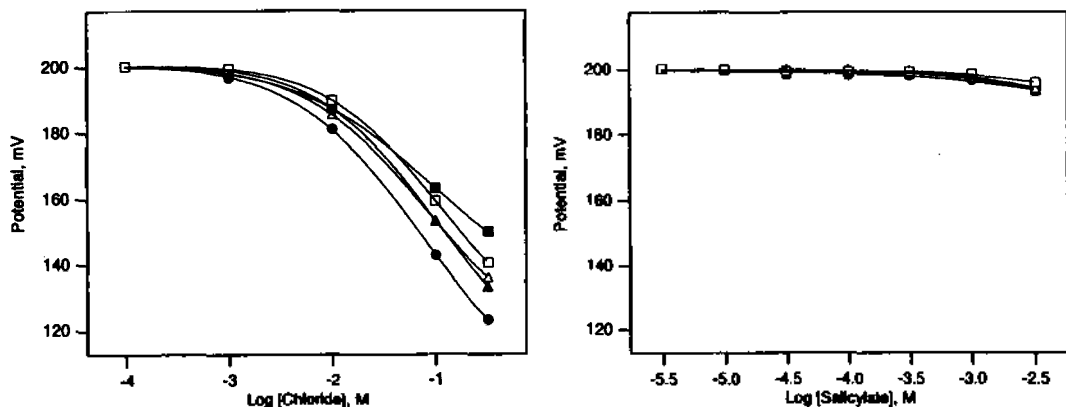


Fig. 2. Potentiometric responses of silicone rubber-based membranes prepared by employing different content of TDTMACI: -△- 1.0 wt%; -■- 2.7 wt%; -●- 4.6 wt%; -▲- 9.0 wt%; -□- 18.2 wt%. The background electrolyte was universal buffer, pH 5.

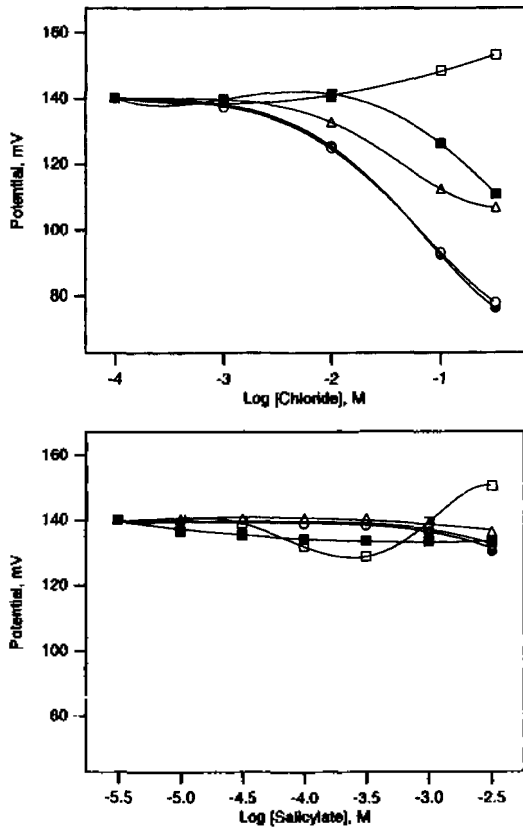


Fig. 3. Potentiometric responses of TDTMACI-doped silicone rubber membranes prepared with different plasticizers: -●- DOA; -○- DOS; -△- DOM; -■- DUP; -□- NPOE. The background electrolyte was universal buffer, pH 5.5.

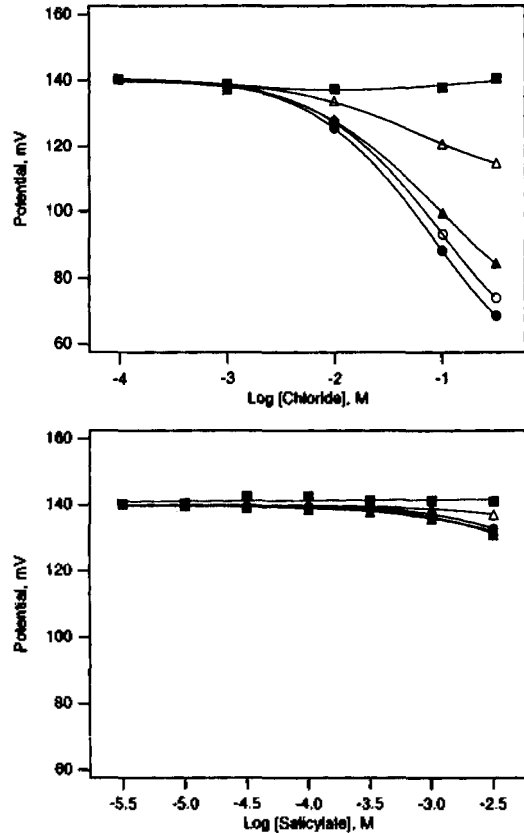


Fig. 4. Potentiometric responses of TDTMACI-doped silicone rubber membranes prepared with various content of DOA: -●- none; -○- 9.0 wt%; -▲- 16.5 wt%; -△- 22.9 wt%; -■- 28.4 wt%. The background electrolyte was universal buffer, pH 5.5.

4.6 wt% 첨가된 전극막이 염화이온에 대해 가장 우수한 감응특성을 나타내었고, 살리실레이트 이온에 대한 감응성은 바탕전위에서 3 mM까지 5 mV 미만으로 매우 적게 감응하는 것을 볼 수 있었다.

다음으로 가소제의 종류 및 함량변화를 시도하였다. Fig. 3은 지금까지의 과정을 통해 최적화된 전극막 조성(86.4 wt% 실리콘러버, 4.6 wt% TDTMACI, 9.0 wt% 가소제)에서 가소제의 종류만 변화시켜 실험한 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 DOA와 DOS를 사용한 전극막이 가장 우수한 전기화학적 특성을 나타내었고, DOM, DUP, NPOE 등을 사용한 전극막은 염화이온에 대한 감응성이 현저히 감소하거나 전혀 감응하지 않는 것을 볼 수 있다. Fig. 4는 DOA의 함량을 9.0~28.4 wt%까지 변화시켰을때의 감응특성을 나타낸 것이다. 이때 DOA나 다른 어떤 가소제도 첨

가하지 않은 전극막의 특성도 함께 조사하였다. 그림을 보면 가소제를 전혀 첨가하지 않은 전극막 조성(95.4 wt% 실리콘러버, 4.6 wt% TDTMACI; 최적 전극막 조성 1)과 DOA의 함량이 가장 적은 전극막 조성(86.4 wt% 실리콘러버, 4.6 wt% TDTMACI, 9.0 wt% DOA; 최적 전극막 조성 2)이 가장 우수한 감응 특성을 나타내었다. 이것은 높은 비율(66 wt%)의 가소제를 첨가해야만 정상적인 작동을 하는 PVC나 폴리아세트산-지지체 전극막들과는 구별되는 특성이다.

선택계수. Table 1은 위와같은 최적화 과정을 거쳐 결정된 최적 전극막 조성 1과 2의 다른 음이온들에 대한 선택계수를 기존의 PVC-지지체 TDTMACI 첨가 전극막과 비교하여 나타낸 것이다. 표에서도 볼 수 있듯이 최적화된 전극막의 경우 살리실레이트

Table 1. Selectivity coefficients for silicone rubber-based chloride-selective membranes doped with TDTMACI^{a,b}

Interferent, j	Selectivity Coefficient, $K_{Cl,j}^{pot}$		
	PVC/ TDMACI/ DOA ^c	SR/ TDTMACI ^d	SR/ TDTMACI/ DOA ^e
Chloride	1.0	1.0	1.0
Nitrate	-	1.3	2.0
Iodide	6.3×10^2	2.0	2.5
Salicylate	5.0×10^2	0.8	1.3
Thiocyanate	1.0×10^3	2.0	3.2
Perchlorate	4.0×10^4	0.8	0.8

^a Values were evaluated in universal buffer, pH 5.5 and determined using the matched potential method at 10 mM interfering anion concentration. ^b PVC; poly (vinyl chloride), TDMACI; tridodecylmethylammonium chloride, DOA; bis (2-ethylhexyl) adipate, SR; silicone rubber, TDTMACI; tetradecyltrimethylammonium chloride. ^c Refer to reference 12. ^d Optimized composition 1; 95.4 wt% SR and 4.6 wt% TDTMACI. ^e Optimized composition 2; 86.4 wt% SR, 4.6 wt% TDTMACI and 9.0 wt% DOA.

이온을 포함한 친유성 음이온들에 대한 선택성이 크게 향상된 것을 알 수 있다. 이때 이들 전극막들의 염화이온에 대한 감응기울기는 $10^{-2} \sim 3 \times 10^{-1}$ M 영역에서 $-35 \sim -37.5$ mV/decade로 이론적인 Nernstian 감응기울기에는 못 미쳤다.

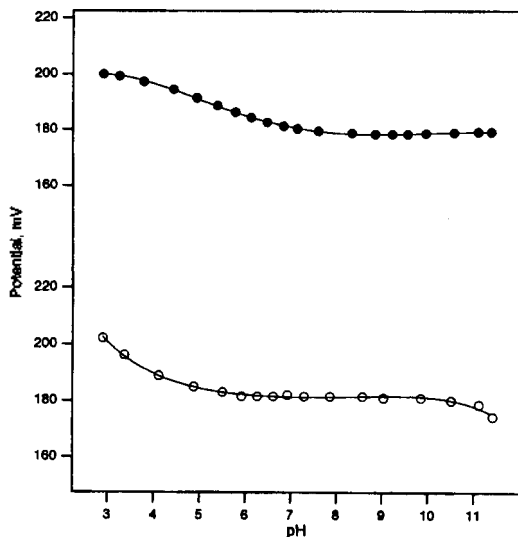


Fig. 5. Potentiometric pH responses of TDTMACI-doped silicone rubber membranes without plasticizer (●) and with 9.0 wt% DOA (○).

pH 감응특성 및 방해이온의 영향. Fig. 5는 최적화된 염화이온선택성 막전극(최적 전극막 조성 1, 2)이 실제 혈액 등과 같은 생체시료의 pH인 6.8~7.4 영역에서도 회석과정이 없이 염화이온 농도의 측정이 가능한지 알아보기 위하여 pH 변화에 따른 감응특성을 조사한 것이다. 그림에서 생체시료의 pH 영역인 6.8~7.4에서 pH 변화에 따른 감응성이 거의 없는 것을 볼 수 있다. 따라서 최적화된 염화이온선택성 막전극을 pH 7.4 영역에서도 사용할 수 있을 것으로 판단된다.

다음으로 실제로 염화이온과 살리실레이트 이온이 혼합되어 있는 용액에서 살리실레이트 이온의 방해작용 없이 염화이온의 농도를 정확히 측정할 수 있는가를 알아보았다. 이를 위해 100 mM의 염화이온만 존재하는 시료와 100 mM의 염화이온에 각각 0.1, 1.0, 3.0 mM의 살리실레이트 이온을 포함하는 시료를 준비하였다(혈액중 염화이온의 정상 농도범위는 101~111 mM이고, 살리실레이트 이온의 농도범위는 0.15~2.1 mM 정도이다).²⁵ Fig. 6은 다양한 농도의 살리실레이트 방해이온을 포함한 염화이온

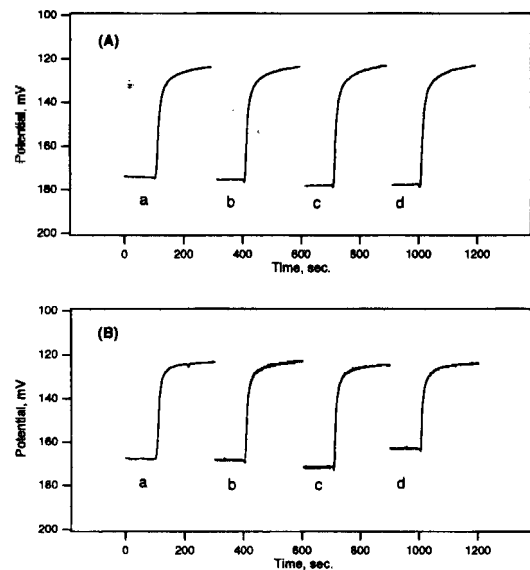


Fig. 6. Dynamic responses for TDTMACI-doped silicone rubber membranes without plasticizer (A) and with 9.0 wt% DOA (B) toward 100 mM chloride (a), 100 mM chloride/0.1 mM salicylate (b), 100 mM chloride/1.0 mM salicylate (c), and 100 mM chloride/3.0 mM salicylate (d). The background electrolyte was universal buffer, pH 7.4.

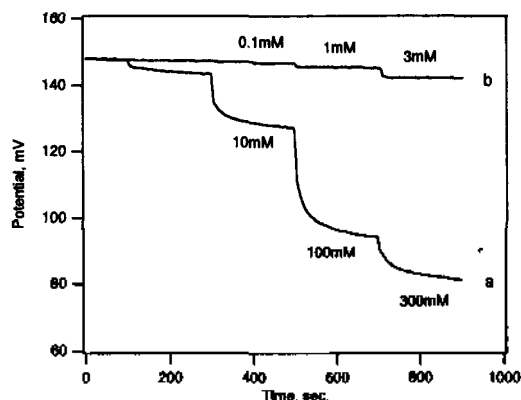


Fig. 7. Dynamic responses for TDTMACI-doped coated-wire type silicone rubber membrane toward chloride (a) and salicylate (b). The background electrolyte was universal buffer, pH 7.4.

시료의 감응성을 나타낸 것으로 그림에서 볼 수 있듯이 살리실레이트 이온의 농도가 0.1 mM 부터 아스피린을 복용한 환자의 최대 함량치인 3 mM까지 존재하여도 염화이온의 측정 오차를 주지 않는 것을 볼 수 있다.

고체상 전극의 감응특성. Fig. 7은 최적 전극막 조성 1을 CWE형 고체상 전극에 도입하여 염화이온과 살리실레이트 이온에 대한 감응특성을 나타낸 것이다. 고체상 전극에서도 재래식 전극에서와 비슷한 감응성을 나타낼 수 있었다. Fig. 8은 최적 전극막 조성 1을 갖는 CWE형 염화이온선택성 막전극의 시간에 따른 감응기울기 변화와 살리실레이트 이온에 대한 감응성 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 35일까지 염화이온에 대한 감응기울기는

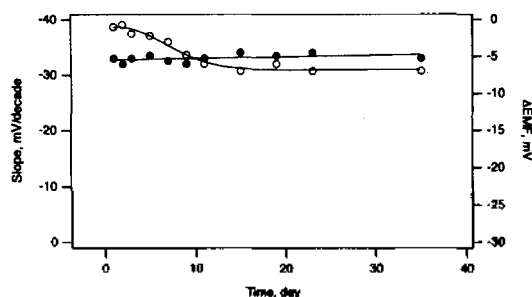


Fig. 8. Variation of slopes toward chloride (●) and responses toward salicylate (○) over time for CWE based on TDTMACI-doped silicone rubber membrane. CWE was kept in magnetically stirred deionized water throughout the measurement.

변화가 없는 것을 알 수 있다. 또한 살리실레이트 이온에 대한 감응성은 10여일이 지나면서 약간 증가하는 것을 볼 수 있으나 더 이상 증가하고 있지 않으며 이 정도의 증가치는 시료중 염화이온 분석시 오차원으로 작용하지 않을 것으로 판단된다.

결 론

본 연구에서는 다양한 종류의 4차 암모늄 염을 실리콘러버 등의 지지체에서 가소제의 종류 및 함량변화를 통해 다양한 조성비의 염화이온선택성 전극막을 제조하고, 이들의 전기화학적 특성을 비교하였다. 최적화된 전극막의 조성비는 95.4 wt% 실리콘러버, 4.6 wt% TDTMACI(최적 전극막 조성 1)과 86.4 wt% 실리콘러버, 4.6 wt% TDTMACI, 9.0 wt% DOA(최적 전극막 조성 2)이며 이들 전극막들의 염화이온에 대해 감응기울기는 10^{-2} ~ 3×10^{-1} M 영역에서 -35~-37.5 mV/decade로 이론적인 Nernstian 감응기울기에는 못 미치나 살리실레이트 이온에 대한 선택성은 $K^{pot}_{Cl,Sal}$ =0.8과 1.3으로 매우 우수하였다. 이들 전극막들의 감응시간은 각각 65%(평형전위값의 95%에 이르기까지 걸리는 시간)=56 sec와 30 sec였으며(바탕 전해질에서 100 mM 염화이온 농도로), potential drift는 두 전극막 모두 0.17 mV/min이었다. 또한 CWE형 고체상 전극에 도입되었을 때 35일까지 우수한 감응특성을 나타내며 작동하고 있는 것을 알 수 있었다.

본 연구는 1997년도 광운대학교 학술연구조성비의 지원과 1994년도 과학재단의 연구비(94-0800-07-01-3)의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. Blick, K. E.; Liles, S. M. *Principles of Clinical Chemistry*. John Wiley & Sons: New York, U. S. A., 1985.
2. Covington, A. K. *Ion-Selective Electrode Methodology*, CRC Press: Boca Raton, Florida, U. S. A., 1980; Vols. 1-2.
3. Freiser, H. *Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry*, Plenum Press: New York, U. S. A., 1981; Vol. 1.
4. Oesch, U.; Ammann, D.; Simon W. *Clin. Chem.* **1986**, *32*, 1448.
5. Lewenstam, A.; Maj-Zurawska, M.; Hulanicki, A.

- Electroanalysis* **1991**, *3*, 727.
6. Davies, M. L.; Hamilton, C. J.; Murphy, S. M.; Tighe, B. J. *Biomaterials* **1992**, *13*, 971.
 7. Hofmeister, F. *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.* **1888**, *24*, 247.
 8. Chaniotakis, N. A.; Park, S. B.; Meyerhoff, M. E. *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 566.
 9. Kibbey, C. E.; Park, S. B.; DeAdwyler, G.; Meyerhoff, M. E. *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *335*, 135.
 10. Brown, D. V.; Chaniotakis, N. A.; Lee, I. H.; Ma, S. C.; Park, S. B.; Meyerhoff, M. E.; Rick, R. J.; Groves, J. T. *Electroanalysis* **1989**, *1*, 477.
 11. Jyo, A.; Egawa, H. *Anal. Sci.* **1992**, *8*, 823.
 12. Chaniotakis, N. A.; Chasser, A. M.; Meyerhoff, M. E.; Groves, J. T. *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 185.
 13. Park, S. B.; Matuszewski, W.; Meyerhoff, M. E.; Liu, Y. H.; Kadish, K. M. *Electroanalysis* **1991**, *3*, 909.
 14. Rothmaier, M.; Simon, W. *Anal. Chim. Acta* **1993**, *271*, 135.
 15. Rothmaier, M.; Schaller, U.; Morf, W. E.; Pretsch, E. *Anal. Chim. Acta* **1996**, *327*, 17.
 16. Cha, G. S.; Shin, J. H.; Oh, B. K.; Kim, C. Y.; Cha, G. S.; Shin, D. S.; Kim, B. *Anal. Chim. Acta* **1995**, *315*, 311.
 17. Sakong, D. S.; Cha, M. J.; Shin, J. H.; Cha, G. S.; Ryu, M. S.; Hower, R. W.; Brown, R. B. *Sens. Actuators B* **1996**, *32*, 161.
 18. Thomas, J. D. R. *Anal. Chim. Acta* **1986**, *180*, 289.
 19. Oesch, U.; Caras, S.; Janata, J. *Anal. Chem.* **1981**, *53*, 1983.
 20. Moody, G. J.; Thomas, J. D. R.; Slater, J. M. *Analyst* **1988**, *113*, 1703.
 21. Cha, G. S.; Liu, D.; Meyerhoff, M. E.; Cantor, H. C.; Midgley, A. R.; Goldberg, H. D.; Brown, R. B. *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 1666.
 22. Hower, R. W.; Shin, J. H.; Cha, G. S.; Meruva, R. K.; Meyerhoff, M. E.; Brown, R. B. *Sens. Actuators B* **1996**, *33*, 168.
 23. Shin, J. H.; Sakong, D. S.; Nam, H.; Cha, G. S. *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 221.
 24. Gadzekpo, V. P. Y.; Christian, G. D. *Anal. Chim. Acta* **1984**, *164*, 279.
 25. Pesce, A. J.; Kaplan, L. A. *Methods in Clinical Chemistry*, C. V. Mosby Company: Washington D. C., U. S. A., 1987.