

Crown Ether를 이용한 탐침형 납 이온선택성 전극

張美娜 · 河光秀 · 徐戊龍*

경상대학교 자연과학대학 화학과
(1996. 12. 17 접수)

Coated Wire Lead(II) Ion-Selective Electrodes based on Crown Ethers

Mi Kyeong Jang, Kwang Soo Ha, and Moo Lyong Seo*

Department of Chemistry, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea
(Received December 17, 1996)

요 약. 본 연구에서는 benzo-15-crown-5(B15C5)와 poly(acryloylmethylbenzo-15-crown-5)[poly(AMB15C5)] 화합물을 이온선택성 물질로 이용해서 Pb^{2+} 를 전위차법으로 정량할 수 있는 탐침형 이온선택성 전극(coated wire ion-selective electrode[CWISE])을 개발하였다. 각각 감지막의 최적 조성은 B15C5의 경우에는 리간드 20 mg, 가소제인 tris(2-ethylhexyl) ester 165 mg, 지지체인 polyvinylchloride 75 mg 및 용매인 THF 0.7 mL이었으며 poly(AMB15C5) 경우에는 리간드 35 mg, 가소제인 tris(2-ethylhexyl) ester 160 mg, 지지체인 PVC [Polyvinyl Chloride] 70 mg 및 용매인 THF 2 mL이었다. 이때 코팅용액의 리간드에 대한 무게함량은 각각 7.7%와 13.1%이었다. 각각의 전극은 10^{-5} M- 10^{-1} M 농도 범위에서 기울기가 28 ± 1 mV/decade인 직선성이 잘 성립하는 감응을 나타내었다. 또한 전극의 감응시간은 poly(AMB15C5) 경우에는 5분 이내였으며 B15C5의 경우에는 3분 이내로 비교적 빠른 편이었다. 전극의 안정성은 크라운 에테르의 물에 대한 용해도 때문에 좋은 편은 아니었다. 최적 pH 조건은 pH 3~6이었으며 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} 및 Cd^{2+} 는 방해가 거의 없었으나 Na^+ 와 K^+ 는 방해효과가 컸다. 그리고 본 연구에서 제조한 탐침형 이온선택성 전극을 이용하여 Pb^{2+} 이온을 전위차 적정법으로 정량분석해 보았을 때 이론적인 당량점과 종말점이 잘 일치하는 결과를 얻었다.

ABSTRACT. Acryloylmethylbenzo-15-crown-5 was prepared from the reaction of 4-hydroxymethylbenzo-15-crown-5 with acryloyl chloride. And, poly(acryloylmethylbenzo-15-crown-5) [poly(AMB15C5)] was synthesized by radical polymerization using AIBN as initiator in benzene. Coated wire lead(II) ion-selective electrodes (Pb^{2+} -CWISEs) using either poly(AMB15C5) or B15C5 as neutral carrier were prepared, respectively. Pb^{2+} -CWISEs gave linear responses with slopes of 28 ± 1 mV per decade within the concentration range of 1.0×10^{-5} M- 1.0×10^{-1} M, respectively. Also, the detection limits were 10^{-6} M and response times were either 3 or 5 min. for B15C5 and poly(AMB15C5), respectively. Pb^{2+} -CWISE base on B15C5 was rather unstable than poly(AMB15C5)'s due to solubility of the B15C5 in water. The selectivity coefficients of a variety of interfering ions such as Mg^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} were small (10^{-4} - 10^{-5}), while those of Na^+ and K^+ were large (0.1-0.01). In addition, the electrode responses depended upon the pH of test solution and the composition of the membrane. In the range pH 3-6 of test solution, potentials of Pb^{2+} -CWISEs were hardly changed. The optimal contents of B15C5 and poly(AMB15C5) were 7.7 wt% and 13.1 wt%, respectively.

서 론

지난 15년간 크라운 에테르 화합물의 특성에 관한 연구는 매우 다양한 방법들에 의해 수행되어 왔다. Frensdorff¹는 일가 양이온 전극을 이용한 전위

차적정법으로 치환기가 없는 크라운 에테르에 대한 일가 양이온의 선택성 및 착물 조성에 대해 연구하였고, Evans² 등은 MeOH 및 acetonitrile(AN)에서 치환기가 붙은 dibenzo-18-crown-6(DB18C6) 및 di-

cyclohexyl-18-crown-6(DCC18C6)와 알칼리금속염과의 착물형성 및 용액의 특성을 전기전도도법으로 연구하였다.

또한 Takeda³⁻⁶ 등은 DMF, DMSO, MeOH 및 propylene carbonate(PC) 등의 여러 비수용매에서 전기전도도 측정법으로 일정 농도의 알칼리금속 이온 용액에 dibenzo-18-crown-6 등의 비교적 고리의 크기가 큰 리간드를 적가하여 이들 착물 반응의 안정도상수, 열역학 파라메타 및 용매효과 등에 대해 연구하였으며 Hopkins⁷ 등도 전기전도도법에 의해 AN에서 12-crown-4 등의 고리의 크기가 작은 리간드와 알칼리 금속의 요오드 염과의 착물형성을 측정한 결과, 리간드의 농도가 증가할 수록 Li⁺의 당량전도도가 증가하는데 이를 원적외선 실험결과 Li⁺-크라운 및 Li⁺-용매 사이의 상호작용의 상대적인 크기 효과로 설명하였다.

Kolthoff⁸ 등은 dibenzo-18-crown-6와 Tl⁺을 비롯한 일가 양이온과의 착물에 대해 여러 비수용매에서의 용해도, 전위차법 및 전기전도도법 연구로부터 이들 착물반응의 평형상수 및 일가 양이온의 활동도계수 등을 구하였다.

특히 최근 산업사회의 발달로 환경오염에서 야기되는 산업폐수나 중금속 중독등의 문제가 대두되고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 과학자들은 환경오염의 주원인인 중금속 이온을 제거하기 위한 연구를 시도하고 있으며, 또한 금속 양이온들의 이용도가 증가하는 추세 이므로 이들을 재생, 분리, 농축하거나 순수하게 할 수 있는 새로운 기술의 개발뿐만 아니라 이들 중금속들을 신속 정확하게 감지할 수 있는 분석방법의 개발이 필요하다.

따라서 Kitagawa⁹와 그의 공동연구자들은 산업폐수로부터 NH₄⁺, Cr⁶⁺, Cd²⁺ 등을 제거하는데 액체막을 이용하였다. Kimura¹⁰ 등은 poly(15-crown-5) 유도체들이 K⁺ 이온에 대하여 선택성이 있고, poly(16-crown-6) 유도체들은 Cs⁺ 이온에 대해, 그리고 poly(12-crown-4) 유도체들은 Na⁺ 이온에 대해서 선택성이 있다고 보고하였다. 한편 Tamura¹¹ 등은 이들 화합물을 이용하여 K⁺ 및 Na⁺를 정량할 수 있는 탐침형의 이온선택성 전극(coated wire ion-selective electrode[CWISE])을 개발하였다.

탐침형 이온선택성 전극의 개발은 Freiser¹² 등에 의하여 많은 연구가 이루어졌다. CWISE의 주된 이

점은 구조가 간단하고 전통적인 ISE와 비교했을 때 비용이 적게 들며 내부용액이 필요하지 않다는 것이다. 최근 연구결과에 의하면 크라운 에테르계 화합물들은 주로 알칼리 금속이온을 정량할 수 있는 중성운반체로서 이용하여 왔다. 그러나 이들 크라운 에테르계 화합물들은 알칼리금속 뿐만 아니라 Pb²⁺, Cu²⁺와 같은 다른 금속과도 안정한 착물을 형성한다고 보고하고 있다.¹³

따라서 본 연구에서는 benzo-15-crown-5(B15C5)와 poly(acryloylmethylbenzo-15-crown-5[poly(AMB15C5)]) 화합물을 이용해서 탐침형 납이온선택성 전극을 제조하고 이 전극의 특성, 즉 막의 조성, pH 영향, 감응시간, 막의 안정성, 검량선, 검량한계 및 방해 이온 등의 영향을 조사함으로써 Pb²⁺를 전위차법으로 정량할 수 있는 탐침형 납이온선택성 전극(Pb²⁺-CWISEs)을 개발하였다.

실 험

장치 및 시약. 본 실험에서 사용한 리간드인 benzo-15-crown-5(B15C5)는 Aldrich Co로 부터 구입하여 사용하였으며 poly(acryloylmethylbenzo-15-crown-5[poly(AMB15C5)])는 다음과 같이 합성하였다. 즉, 이미 알려진 방법으로 acryloylmethylbenzo-15-crown-5(AMB15C5)을 합성한다.^{14,15} 그리고 일정량의 AMB15C5와 개시제인 2,2'-azobisisobutyronitrile(AIBN)을 벤젠 용매에 녹여 10 mL Pyrex 중합관에 넣고 degassing하여 질소가스로 치환시킨 다음 중합관을 60±0.1°C의 항온조에 넣어 실험조건에 따라 중합반응시켰다. 중합관을 얼음물로 냉각시키고 hydroquinone 용액(0.01 M)을 2 mL 가하여 중합을 중지시켰다. 반응 용액에 단독중합체의 침전제인 n-hexane을 충분히 가하고 원심분리기(RPM:3000)로 분리한 후, 그 침전물을 벤젠에 다시 녹이고 재침전시켜 원심분리하는 과정을 반복하였다. 이와 같이 처리하여 얻은 단독중합체를 진공건조기(50°C, 10~2 mmHg)로 24시간 이상 건조하여 사용하였다.

IR:(KBr, cm⁻¹): 3150~3050(Arom., C-H), 3000~2850(Alip., C-H), 1730(C=O), 1600~1460(C=C), 1140(C-O).

¹H NMR:(CDCl₃, δ^{*}): 7.20~6.70(m, 3H, Ar), 5.20~4.80(m, 2H, -OCH₂), 4.40~3.20(brm, 16H, -OCH₂CH₂O-)

가소제로서는 tris(2-ethylhexyl) ester를 사용하였으며 막 지지체로서는 poly vinylchloride(PVC)를 사용하였다. 모든 분석용액의 이온세기는 Et_4NClO_4 를 사용하여 0.1로 조절하였으며 본 실험에 사용한 모든 시약은 Aldrich Co로부터 구입한 특급시약을 사용하였다.

또한 모든 전위차 측정에는 TOZ HM, 10P Model을 사용하였으며 이때 기준전극은 Ag/AgCl전극(Corning Co. Cat. NO 476340)을 사용하였다. 항온조는 RMT RAUDA Model을 사용하였으며 짓개는 Fisher Themix Co의 Model 120 MR을 썼다.

전극의 제작. 본 실험에 사용한 탐침형 이온선택성 전극은 0.4 mm o.d 구리선과 0.4 mm o.d 백금선을 납땜으로 연결한 다음, 구리선에 shielded cable을 연결시키고 0.8 mm o.d 유리 튜브 안에 넣어 에폭시 수지로 고정시킨다. 그리고 접합부분은 시료용액에 젖지 않도록 para 필름으로 감는다. 노출된 백금선은 묽은 HNO_3 에 씻고, 증류수로 헹군 후 아세톤으로 말려서 코팅 용액을 입힌다.

코팅용액에 원하는 횟수 만큼 코팅시킨 후 용매를

dryer로 증발시키고 코팅이 끝난 백금선은 일정한 노출길이(5 mm)를 유지하기 위하여 시아노아크릴 수지로 피복한다(Fig. 1). 또한 사용하기 전에는 10^{-5} M Pb^{2+} 용액에 1시간 동안 담구어 등으로써 전극을 활성화시켰다. 사용하지 않을 때는 공기 중에 보관하고 전극을 다시 사용할 때는 10^{-5} M Pb^{2+} 용액으로 다시 활성화시켜 사용하였다.

결과 및 고찰

전극막의 조성에 따른 특성 각각의 리간드에 대해서 감응할 수 있는 최적 조건의 전극막 조성을 조사하기 위하여 각각의 리간드의 양, 가소제인 tris(2-ethylhexyl)ester의 양, 지지체인 PVC의 양 및 용매인 THF의 양에 따라서 감응 기울기를 구하여 Table 1에 나타내었다. Table 1에 나타난 바와 같이 리간드가 poly(AMB15C5)인 경우에 최적 조건의 용액 조성을 리간드의 양이 35 mg, 가소제의 양이 160 mg, PVC의 양이 70 mg 및 용매인 THF의 양을 2 mL로 했을 때 기울기가 28 ± 1 mV/decade로서 좋은 감응을 보였다. 또한 B15C5에 대해서도 여러 가지 조성의 실험을 해 본 결과 가장 좋은 조건의 용액 조성을 Table 1에 나타내었다. 따라서 이하의 실험에서는 각 리간드에 대해서 Table 1의 A와 B와 같은 용액 조성으로 하여 전극을 제조하였다.

또한 최적조건의 용액조성으로 코팅용액을 만들어 코팅 횟수에 따른 전극감응의 의존도를 조사하였다. 이때 코팅 횟수가 증가할 수록 그에 따른 기울기도 증가하였으며 코팅 횟수를 9, 12, 15번 실시했을 경우에 기울기가 28 ± 1 mV/decade로서 좋은 감응을 나타내었다. 따라서 코팅 횟수를 12번으로 하여 전극을 제조 하였다.

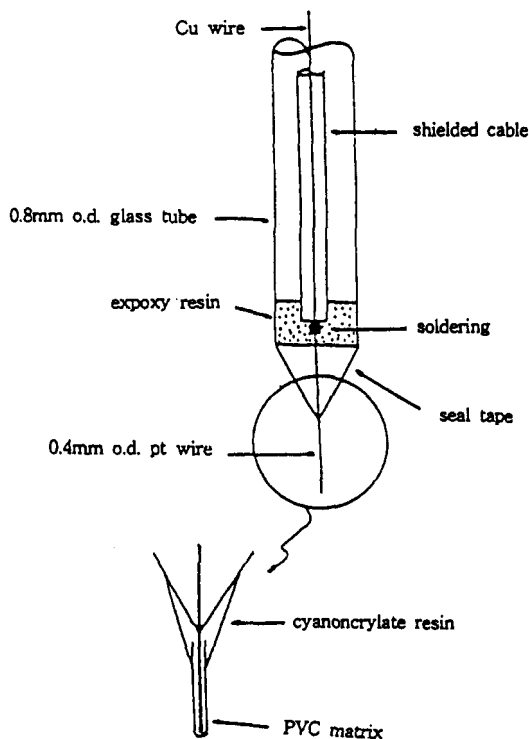


Fig. 1. Construction of coated wire ion-selective electrode.

Table 1. The compositions and the characteristics of lead(II) ion-selective membrane in CWISE system

	coating solution			
	A	B	C	D
B15C5(mg)	20			
poly(AMB15C5)(mg)		35	20	10
tris(2-ethylhexyl)	165	160	165	174
PVC(mg)	75	70	75	75
THF(mL)	0.7	2	2	2
slope(± 1 mV/decade)	28	28	25	22

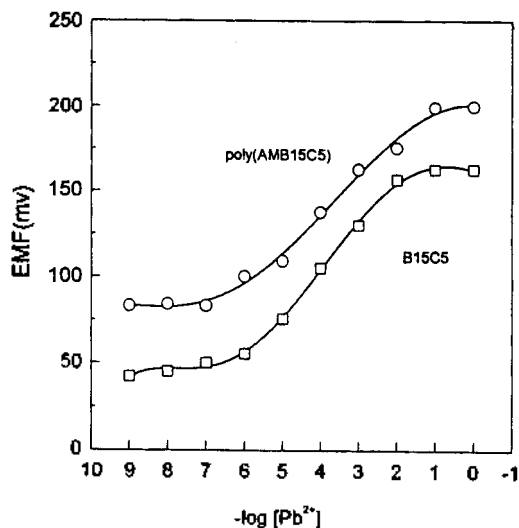


Fig. 2. Potential responses of Pb^{2+} -CWISEs based on B15C5 and poly(AMB15C5) under membrane composition of A and B shown in the Table 1.

코팅 횟수를 보다 많이 하여 막의 두께를 두껍게 했을 때 감응이 좋지 않았으며 이유는 막의 두께가 두꺼워 짐에 따라 금속이온의 mobility가 떨어지기 때문으로 생각된다.¹⁶

전극감응. 앞에서 구한 최적조건으로 전극을 제조하여 농도 변화에 따른 전위차(EMF)를 측정하여 Fig. 2에 나타내었다. 일반적으로 크라운 에테르계 화합물의 동공의 크기와 금속이온의 크기는 선택성 뿐만 아니라 감도에 있어서도 밀접한 관계가 있다. 예를 들면 동공이 1.1Å인 15C5는 이온 크기가 1.21Å인 Pb^{2+} 이온을 선택적으로 감지한다. Fig. 2에 나타낸 바와 같이 각각의 리간드인 경우, Pb^{2+} 의 농도가 $10^{-5} M \sim 10^{-1} M$ 의 범위에서 기울기 값이 28 ± 1 mV/decade로서 좋은 감응을 나타내었으며 검출한계는 $10^{-6} M$ 이었다.

또한 poly(AMB15C5)와 B15C5를 리간드로 이용해서 제조한 탐침형 이온선택성전극의 $10^{-3} M Pb^{2+}$ 에 대한 감응시간을 Fig. 3에 나타내었다. 여기서 전위차는 것개로 교반하면서 측정하였으며 평형값의 195%에 도달했을 때의 시간으로 결정하였다. Fig. 3에 나타낸 바와 같이 감응시간은 B15C5의 경우는 3분 이내로 좋은 결과를 나타내었으나 poly(AMB15C5)의 경우에는 5분 정도로 보다 길었다. 이러한 결과는 poly(AMB15C5)의 점도 때문으로 고려된다. 또한

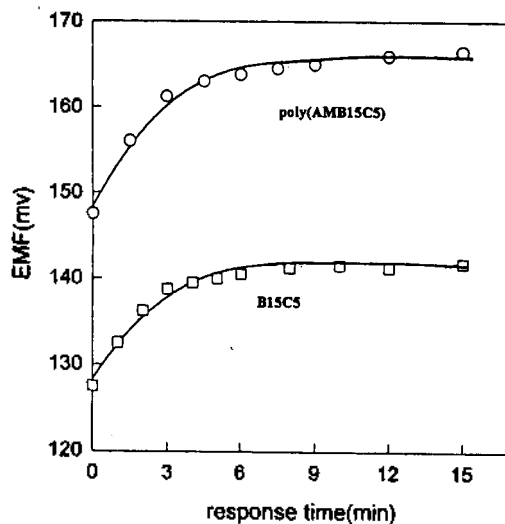


Fig. 3. Response times of Pb^{2+} -CWISEs based on B15C5 and poly(AMB15C5) in $10^{-3} M Pb^{2+}$ solution.

Pb^{2+} 의 농도가 묽을 수록 감응시간이 느려서 B15C5의 경우, Pb^{2+} 의 농도가 $10^{-3} M$ 일 때는 3분 정도였으며 $10^{-4} M$ 일 때는 5분 정도였다. 이와 같이 Pb^{2+} 의 농도가 진할 수록 감응시간이 더 빠르다는 것을 알 수 있다. 이러한 이유는 농도가 진할 수록 막내에서 이온의 mobility의 증가 때문인 것으로 고려된다.¹⁶

막의 pH에 대한 영향과 안정성. 탐침형 납이온 선택성 전극의 pH의 영향을 조사하여 Fig. 4에 나타

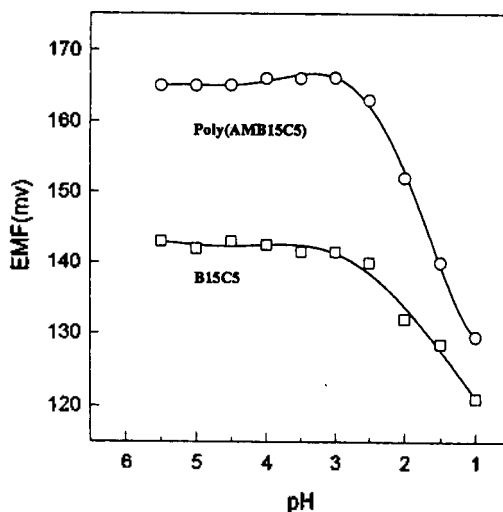


Fig. 4. The effect of pH of Pb^{2+} -CWISEs based on poly(AMB15C5) and B15C5.

내었다. 즉 이온강도가 0.1로 조절된 Et_4NClO_4 의 0.1 M HCl-용액으로 pH를 바꾸어 가면서 pH변화에 따른 전극감응을 조사하였다. Fig. 4에 나타낸 바와 같이 pH 3-6에서 좋은 감응을 나타내었다. 산성용액에서 감응이 좋지 못한 것은 리간드가 산성용액에서 양성자 첨가가 일어나기 때문이라고 생각된다. 또한 염기성 용액에서는 Pb^{2+} 의 수산화물 침전 때문에 실험을 할 수 없었다. 따라서 본 연구에서의 모든 실험은 pH 4에서 수행하였다.

또한 탐침형 납이온선택성 전극의 안정성을 조사한 결과 B15C5의 경우에는 막의 안정성이 5일 이내였으며, poly(AMB15C5)인 경우에는 20일 정도 되었다. 또한 poly(AMB15C5)와 B15C5의 경우도 많이 차이가 나는데 이것은 사용함에 따라 B15C5의 리간드가 측정용액에 용해되기 때문으로 고려된다. 또한 전극의 측정 횟수는 50회 정도 가능하였으며 전극을 사용하지 않을 때는 공기중에 보관하였으며 다시 사용할 때는 10^{-5}M Pb^{2+} 용액에서 1시간 이상 활성화 화시킨 후 다시 사용하였다.

방해이온의 영향. 일반적으로 방해 이온의 영향 때문에 이상적인 전극 행동을 얻을 수 없다. 그러므로 식 (1)과 같은 Nicolsky¹⁷ 식으로 표현되는 시료용액 속에 있는 J 방해이온 존재로 생기는 활동도의 부가적인 기여도를 고려해야 한다.

$$E = E^\circ + \frac{2.303RT}{Z_i F} \times \log [a_i + \sum K_{ij}^{pot} (a_j)^{Z_j/Z_i}] \quad (1)$$

여기서 K_{ij}^{pot} 는 선택계수를 나타내며 실험적으로 구하는 방법에는 혼합용액법(mixed solution method)¹⁸

Table 2. Selectivity coefficients($K_{pot,ij}$) of various interfering ions(M^{z+}) for Pb^{2+} -CWISE based on poly(AMB15C5) and B15C5 at $1.0 \times 10^{-4}\text{M Pb}^{2+}$

M^{z+}	poly(AMB15C5)	B15C5
Na^+	1.03×10^{-2}	2.14×10^{-2}
K^+	1.27×10^{-1}	2.52×10^{-1}
Mg^{2+}	2.65×10^{-5}	3.72×10^{-5}
Ca^{2+}	2.02×10^{-5}	1.31×10^{-5}
Co^{2+}	1.56×10^{-5}	2.50×10^{-5}
Ni^{2+}	2.07×10^{-4}	2.00×10^{-4}
Cu^{2+}	5.13×10^{-5}	6.15×10^{-5}
Zn^{2+}	2.08×10^{-5}	2.00×10^{-5}
Cd^{2+}	5.54×10^{-6}	8.15×10^{-6}

과 분리용액법(separated solution method)¹⁹이 있다. 본 연구에서는 분리용액법을 이용하였으며 측정 이온과 방해 이온의 농도가 같은 용액의 전위를 각각 측정하여 식 (2)에 의하여 선택계수를 구하여 Table 2에 나타내었다. 즉 10^{-4}M Pb^{2+} 용액에 대해서 전위차를 측정한 다음, 다시 같은 농도의 방해이온만이 존재하는 용액에 대하여 전위차를 측정하여 식 (2)에 의하여 K_{ij}^{pot} 를 구하였다.

$$\log K_{ij}^{pot} = (E_2 - E_1) Z_i \frac{F}{2.303RT} + \log a_i - \frac{Z_i}{Z_j} \times \log a_j \quad (2)$$

위의 E_1, E_2 는 각각 분석하려는 화학종과 방해 화학종의 전위값을 나타내며 z_1 와 z_2 는 각 화학종의 전하수를 나타낸 것이다.

일반적으로 선택계수의 값이 적을수록 방해효과는 적다. Table 2에 나타낸 바와 같이 선택계수가 적은(10^{-4} ~ 10^{-5}) $\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ 및 Cd^{2+} 은 방해 효과가 적었고 선택계수가 큰(0.1 ~ 0.01) Na^+ 와 K^+ 는 방해효과가 크다.

전위차 적정. Fig. 5는 본 연구에서 제조한 탐침형 이온선택성 전극을 이용하여 Pb^{2+} 이온을 전위차 적정법으로 정량분석한 적정곡선을 나타낸 것이다.

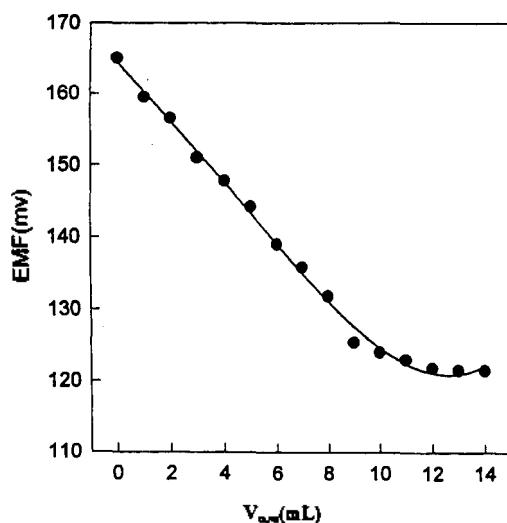


Fig. 5. Titration curve of Pb^{2+} -CWISEs based on poly(AMB15C5) to titration of 10 mL of $1.0 \times 10^{-3}\text{M Pb}^{2+}$ solution with $1.0 \times 10^{-3}\text{M}$ tetraethylammonium iodide (TEAI).

즉, 10^{-3} M Pb^{2+} 용액 10 mL에 대해서 10^{-3} M의 tetraethylammonium iodide(Et_4NI) 표준용액을 1 mL 씩 첨가하면서 전위차를 측정하였다. Fig. 5에 나타낸 바와 같이 이론적인 당량점과 잘 일치하는 종말점을 얻을 수 있었다. 따라서 본 연구에서 제조한 탐침형 이온선택성전극을 실제 분석에 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

결 론

본 연구에서는 B15C5와 poly(AMB15C5) 화합물을 이용해서 Pb^{2+} 를 전위차법으로 정량할 수 있는 탐침형 납 이온선택성 전극을 개발하였다. 즉, B15C5의 경우에는 리간드 20 mg, 가소제인 tris(2-ethylhexyl) ester를 165 mg, 지지체인 PVC 75 mg 및 용매인 THF 0.7 mL로 하는 코팅용액으로 12회 코팅함으로써 탐침형 이온선택성 전극을 제조하였으며 poly(AMB15C5) 경우에는 리간드 35 mg, 가소제인 tris(2-ethylhexyl) ester를 160 mg, 지지체인 PVC 70 mg 및 용매인 THF 2 mL로 하는 코팅용액으로 12회 코팅함으로써 탐침형 이온선택성전극을 제조하였다. 이때 코팅용액의 리간드에 대한 무게함량은 각각 7.7%와 13.1%이었다.

각각의 전극은 10^{-5} M~ 10^{-1} M 농도 범위에서 기울기가 28 ± 1 mV/decade인 직선성이 잘 성립하는 감응을 나타내었다. 또한 전극의 감응시간은 poly(AMB15-C5) 경우에는 5분 이내였으며 B15C5의 경우에는 3분 이내로 비교적 빠른 편이었다. 전극의 안정성은 크라운 에테르의 물에 대한 용해도 때문에 좋은 편은 아니었다. 최적 pH 조건은 pH 3~6이었으며 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} 및 Cd^{2+} 는 방해가 거의 없었으나 Na^+ 와 K^+ 는 방해효과가 컸다.

그리고 본 연구에서 제조한 탐침형 이온선택성 전극을 이용하여 Pb^{2+} 이온을 전위차 적정법으로 정량 분석해 보았을 때 이론적인 당량점과 종말점이 잘

일치하는 좋은 결과를 얻었다.

인 용 문 헌

1. Frensdorff, H. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 600.
2. Evans, D. F.; Wellington, S. L.; Nadis, J. A.; Cussler, E. L. *J. Solution Chem.* **1972**, *1*, 499.
3. Takeda, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 3133.
4. Takeda, Y.; Ohyagi, Y.; Akabori, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 338.
5. Takeda, Y.; Yano, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 1720.
6. Takeda, Y.; Yano, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 2040.
7. Hopkins, H. P.; Norman, A. B. *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 309.
8. Kolthoff, I. M.; Chantini, K. *Anal. Chem.* **1980**, *52*, 1039.
9. Kitagawa, T.; Frankenfeld, J. *Envir. Sci., Tech.* **1977**, *11*, 602.
10. Kimura, K.; Shono, T. *Poly. Bull.* **1979**, *1*, 403.
11. Tamura, H.; Shono, T. *Anal. Chem.* **1982**, *54*, 1224.
12. Cattral, R. W.; Freiser, H. *Anal. Chem.* **1971**, *43*, 1905.
13. Kolthoff, I. M. *Anal. Chem.* **1979**, *51*, 1R.
14. Lee, C. K.; Kim, J. H. *Polymer(Korea)* **1991**, *15*(2), 130.
15. Verma, A. J.; Majewicz, T.; Smid, J. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1979**, *17*, 1573.
16. Wong, W. H.; Yagi, K.; Smid, J. *J. Membrane Biol.* **1974**, *18*, 379.
17. Koryta, J.; Stulik, K. *Ion-Selective Electrode*; Cambridge Univ. Press: U. K., 1983.
18. Ammann, D.; Oehme, M.; Morf, W. E. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **1978**, *52*, 307.
19. Moody, G. J.; Thomas, J. D. R. *Selective Ion Sensitive Electrode*; Mellow, Watford, 1978.