

단일 조성 실온 경화형 실리콘러버를 지지체로 사용한 고체상 탄산이온선택성 전극의 개발

김미경 · 윤인준 · 조성호 · 신혜라 · 한종호 · 하정한 · 남학현 · 차근식*
광운대학교 자연과학대학 화학과
(2004. 3. 15 접수)

One-component Room Temperature Vulcanizing-Type Silicone Rubber-Based Solid-State Carbonate Ion Selective Electrode

Mi Kyoung Kim, In Jun Yoon, Sung Ho Cho, Hyera Shin, Jong Ho Han, Jeonghan Ha, Hakhyun Nam, and Geun Sig Cha*

Chemical Sensor Research Group, Department of Chemistry, Kwangjuon University, Seoul 139-701, Korea
(Received March 15, 2004)

요 약. 소형 고체상 전극에 단일 조성 실온 경화형(one-component room temperature vulcanizing type) 실리콘러버 730(730 RTV)을 지지체로 도입하여 가소제가 필요 없는 탄산이온선택성 전극막을 개발하였다. 본 연구에서 최적화된 탄산이온선택성 전극막의 조성은 85.75 wt%의 730 RTV, 11.08 wt%의 trifluoroacetyl-*p*-decylbenzene(TFADB), 3.17 wt%의 tridodecyl-methylammonium chloride(TDMACl)로 제조 되었고, 우수한 전기화학적 특성(감응기울기 26.3 mV/dec.), 선택성($\log K_{TCO_2,Cl}^{pot} = -4.00$, $\log K_{TCO_2,Sar}^{pot} = 1.69$), 검출한계($4.0 \cdot 10^{-4}$ M)을 보였으며, 이와 같은 조성의 막을 도입한 평면형 고체상 센서는 60일 이상 초기특성을 유지하였다.

주제어: 탄산이온선택성 막, 실리콘 러버, 고체상 전극

ABSTRACT. We developed a miniaturized solid-state carbonate ion-selective electrode (carbonate ISE) based on one-component room temperature vulcanizing type silicone rubber 730 (730 RTV) without adding plasticizer to the matrix. The optimized carbonate ion selective membrane is prepared with 85.8 wt% of 730 RTV, 11.1 wt% of trifluoroacetyl-*p*-decylbenzene (TFADB), and 3.1 wt% of tridodecyl-methylammonium chloride (TDMACl). This carbonate ISE exhibited excellent potentiometric properties (i.e., slope: 26.3 mV/dec; selectivity: $\log K_{TCO_2,Cl}^{pot} = -4.00$ and $\log K_{TCO_2,Sar}^{pot} = 1.69$; and detection limit for TCO_2 : $4.0 \cdot 10^{-4}$ M). In addition, the early potentiometric properties of the solid-state sensor with optimized membrane composition were not deteriorated for more than 60 days.

Keywords: Carbonate Ion Selective Membrane, Silicone Rubber, Solid-state Sensor

서 론

최근 소형 고체상 전극에 이온선택성 막을 장착한 휴대용 소형 분석기기의 개발이 활발히 이루어지고 있다. 이러한 소형기기는 극소량의 시료로도 정확한 분석 결과를 얻을 수 있고, 현장에서 실시간 측정(point-of-care 또는 point-of-concern testing)이 가능하다는 장점을 가

지고 있다.^{1,2} 그러나 현재 고체상 전극을 이용한 혈액 분석 장비들을 개발하는 때에는 전극의 수명 및 장기 안정성 등이 충분하게 높지 못한 것이 문제점으로 대두되고 있다.

고체상 전극의 수명 및 장기 안정성은 이온선택성 전극의 지지체로 사용되는 고분자(예를 들어, poly(vinyl chloride)(PVC))와 고체상 전극의 주요 재질들(예를 들

어, 세라믹, 실리콘 등) 사이의 접착력이나, 막 구성 요소(예를 들어, 이온선택성 물질, 가소제, 친유성 첨가제)가 막에서 시료로 빠져나가는 현상 등에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있다.³⁴ 또한, 이온선택성 전극의 지지체로 가장 많이 사용되는 PVC는 이상적인 전기화학적 특성을 전극에 제공하기 위해서 가소제를 꼭 필요로 한다.⁶ 이는 PVC를 지지체로 사용한 이온선택성 막을 고체상 전극에 도입할 경우 접착력 저하의 직접적인 원인으로 작용하여 그 응용을 제한하게 된다.³⁵ 이러한 문제점을 개선하기 위해서 고체상과의 접착력이 우수한 고분자에 대한 연구가 진행되어져 왔다.³⁴

특히, 단일 조성 실온 경화형 실리코너버(730과 3140 RTV)의 경우 고체상 전극 표면과의 접착력이 우수할 뿐만 아니라, 고분자 막 표면에 단백질 등의 분순물들의 흡착 정도가 작기 때문에 이온선택성 전극막의 지지체로서의 활용가치가 높은 물질로 알려져 있으나, 실리코너버(730과 3140 RTV) 자체의 높은 저항 때문에 지지체로 사용할 경우 전극의 전위가 불안정하고 전기화학적 특성(감응기울기, 선택성, 검출한계 등)이 저하되는 단점을 가지고 있는 것으로 알려져 있다.³⁶ 또한 3140 RTV를 지지체로 사용한 이온선택성 막의 경우 막 구성요소로 가소제를 첨가하지 않으면 막의 전기화학적 특성이 저하되어 이온선택성 전극으로 사용이 불가능한 반면,^{10,11} 730 RTV를 지지체로 사용한 이온선택성 막의 경우 고분자 자체의 낮은 유리전이 온도(T_g)로 인하여 가소제를 첨가하지 않고도 이온선택성 전극막을 제조할 수 있으며, 이러한 특성을 이용하여 제작된 고체상 전극의 경우 접착력의 향상 및 친유성 음이온들(예를 들어, 살리실레이트 이온 등)에 대한 선택성이 향상되는 것으로 알려져 있다.^{11,13}

이미 본 연구진은 730 RTV를 탄산이온선택성 전극막의 지지체로 도입한 연구를 수행하여 그 결과를 보고한 바가 있으나,¹¹ 선행 연구를 통하여 최적화된 730 RTV-지지체 탄산이온선택성 막의 경우 초기 전기화학적 특성은 우수하나, 장시간 사용할 경우 막 구성 성분들이 시료 용액 중으로 빠져 나와 막 성능이 저하되어 막의 사용수명이 10일 이내로 제한되었다. 따라서, 본 연구는 기존의 730 RTV를 지지체로 도입한 탄산이온선택성 전극에 관한 연구 결과를 보다 심화하고자 한 것으로 730 RTV와 탄산이온선택성 물질 및 친유성 첨가제의 함량을 변화시킨 다양한 막을 제조하여 전기화학적 특성 및 고체상 전극에서의 사용수명을 향상시키

고자 하였다. 또한, 최적화된 730 RTV-지지체 탄산이온선택성 막을 도입한 소형 고체상 센서가 임상학적 농도 범위의 살리실레이트 이온과 Cl^- 존재 하에서도 TCO_2 의 정량이 가능한지 조사하였다.

실 험

시약 및 장치

Poly(vinyl chloride) (PVC), tridodecylmethylammonium chloride (TDMACl), bis(2-ethylhexyl) adipate (DOA)는 Fluka사 (Buch, Switzerland)의 제품을 사용하였고, 실리코너버는 Dow Corning사 (Midland, MI, USA)의 단일 조성 실온 경화형 실리코너버 730 (730 RTV)과 3140 (3140 RTV)을 사용하였다. 탄산이온선택성 물질로 사용한 trifluoroacetyl-*p*-decylbenzene (TFADB)은 Trans World Chemicals사 (Rockville, MD, USA)의 제품을 사용하였다. 바탕전해질로 사용한 tris(hydroxymethyl)aminomethane (Tris)는 Sigma사 (St. Louis, MO, USA)의 제품을 사용하였으며, 기타 실험에 사용된 여러 가지 표준용액이나 바탕전해질 용액을 제조에는 특급시약을 사용하였고, 모든 용액의 제조에는 탈이온수(저항 18 M Ω cm; Yamato Milipore WQ 500)를 사용하였다.

실험에 사용된 외부기준전극은 double junction Ag/AgCl 전극(Model 90-02, Orion)을 사용하였고, 탄산이온선택성 막이 장착된 작동전극은 제레시 전극인 Philips 전극체(IS-561, Glasblaserei Moller, Zurich, Switzerland)와 알부미나 재질의 평면형 고체상 전극을 사용하였다 (Fig. 1참고).

탄산이온선택성 막의 제작

제레시 탄산이온선택성 막은 PVC를 지지체로 사용할 경우 지지체(PVC), 가소제(DOA), 친유성 첨가제(TDMACl) 및 이온선택성 물질(TFADB)의 막 조성 물질들을 THF 800 μ l에 녹여 유리판 위에 놓여 있는 직경 22 mm의 유리판에 부어 성형하고, 대기 중에서 24시간 건조하여 제작하였다(Table 1참조). 730 RTV와 3140 RTV를 지지체로 사용한 경우에는 막 조성 물질들을 THF 400 μ l에 녹여 polytetrafluoroethylene(PTFE)판 위에 놓여 있는 직경 22 mm의 유리판에 부어 성형하고, 대기 중에서 4일 동안 건조시켜 제작하였다(Table 1참조).

이와 같이 제작된 탄산이온선택성 막은 직경 5.5 mm의 원형으로 잘라내어 제레시 전극체에 장착하여 작동

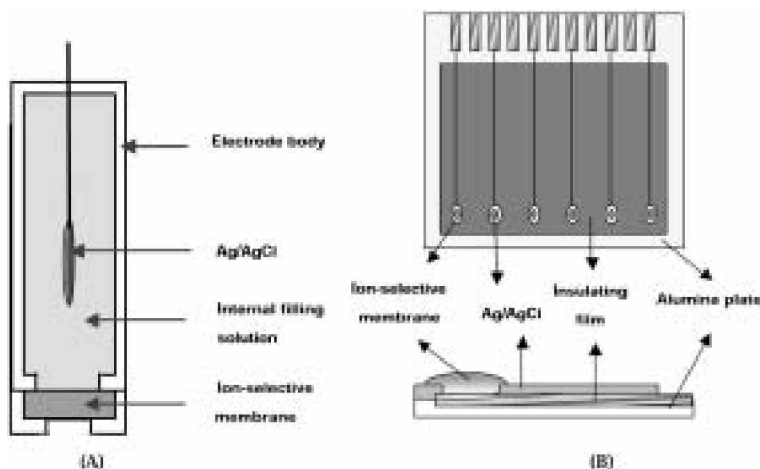


Fig. 1. Cross sectional view of the conventional and the solid-state ion-selective electrodes: (A) conventional; (B) solid-state.

전극으로 사용하였으며, 내부기준용액으로는 0.1 M NaH_2PO_4 , 0.1 M Na_2HPO_4 , 0.01 M NaCl 의 혼합용액이 사용되었다.

소형 평면형 고체상 전극은 스크린-프린팅 법으로 알루미늄 재질의 기판에 제작되었다(Fig. 1의 (B)).¹⁰ Ag/AgCl 전극은 Ag를 0.1 M FeCl_3 용액으로 10분간 처리하여 형성시켰다. 고체상 전극에 도입된 탄산이온선택성 막은 PVC-지지체 막 조성과 730 RTV-지지체 막 조성으로 제래식 이온선택성 막의 제작 방법과 동일하게 제작한 뒤, air fluid dispenser(1000XI, EFD Inc., East Providence, RI, USA)를 사용하여 Ag/AgCl 전극표면에 4-5 μl 씩 얇게 도포하고, 대기 중에서 4일 동안 건조시켜 제작하였다.

탄산이온선택성 막의 특성

탄산이온선택성 막의 전기화학적 특성을 조사하기 위하여 먼저 제래식 전극을 이용하여 실험하였다. 탄산이온선택성 막의 용존총이산화탄소(TCO_2) 및 방해이온에 대한 감응곡선은 바탕전해질 용액(0.1 M $\text{Tris-H}_2\text{SO}_4$, pH 8.6)에 100초마다 TCO_2 및 다른 이온 종(예를 들어, Cl^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , SCN^- , ClO_4^- , 그리고 살리실레이트 이온 등)의 농도(즉, 10^{-5} , 10^{-4} M)를 단계적으로 변화시켜 확인하였고, 선택계수 값은 전위차 대응법(Matched-Potential Method)을 이용하여 구하였다.¹⁵

탄산이온선택성 막의 임피던스 측정은 막을 장착한 제래식 전극체를 작동전극으로 사용하고, Ag/AgCl 전극을 기준전극으로 사용하여 0.1 M $\text{Tris-H}_2\text{SO}_4$, pH 8.6

용액에서 10^{-3} M TCO_2 존재하에서 lock-in-amplifier(EG&G Model 5210, Princeton, NJ, USA)가 장착된 potentiostat/galvanostat(EG&G Model 273A, Princeton, NJ, USA)를 사용하여 측정하였고, 적용된 sinusoidal voltage와 frequency 범위는 각각 0.285 V와 100.0 kHz-10.0 MHz이며, 막지형은 Nyquist plots을 이용해 나타냈다.

모든 탄산이온선택성 막 전극은 0.1 M $\text{Tris-H}_2\text{SO}_4$, pH 8.6 용액에 보관하였다.

탄산이온선택성 막의 접착력

고체상 전극에 도입한 탄산이온선택성 막의 접착력을 조사하기 위하여 현재 가장 보편적으로 사용되고 있는 scotch tape test¹²와 ultrasonic bath test⁸ 방법을 병행하였다. Scotch tape test는 알루미늄 판에 이온선택성 막의 spot을 여러 개 만든 후 이들 tape으로 떼어냈을 때 spot의 잔존율을 조사하였고, ultrasonic bath test는 알루미늄 판에 이온선택성 막의 spot을 여러 개 만든 후 이온선택성 막전극의 실제 사용상이 예상인 점을 고려해 탈이온수 상에서 막을 초음파로 진동시켰을 때의 spot의 잔존율을 조사하였다. 이때 각각의 조성막의 spot의 수는 5(개)로 하였고, ultrasonic bath test의 경우 90분 동안 초음파로 진동시킨 후의 잔존율을 조사하였다.

결과 및 고찰

본 연구에서는 730 RTV(지지체)를 비롯한 이온선택성 전극의 구성 물질들(이온선택성 물질, 친유성 첨가

Table 1. Compositions of carbonate-selective membranes^a

Membrane No.	Matrix			Ionophore TFADB ^e	Lipophilic Additive TDMACI ^f	Plasticizer DOA ^g
	PVC ^b	3140 RTV ^c	730 RTV ^d			
1	35.6			5.0	13.1	59.4
2		74.0		3.2	13.1	22.8
3		95.9		4.1	13.1	-
4			74.0	3.2	13.1	22.8
5			95.9	4.1	13.1	-
6			88.6	11.4	13.1	-
7			82.3	17.7	13.1	-
8			76.8	23.2	13.1	-

^aIn wt^o.

^bPoly(vinylchloride).

^cOne-component room temperature vulcanizing silicone rubber 3140.

^dOne-component room temperature vulcanizing silicone rubber 730.

^eTrifluoroacetyl-*p*-decylbenzene.

^fTridodecylmethylammonium chloride; in mol.%, relative to the ionophore.

^gBis(2-ethylhexyl) adipate.

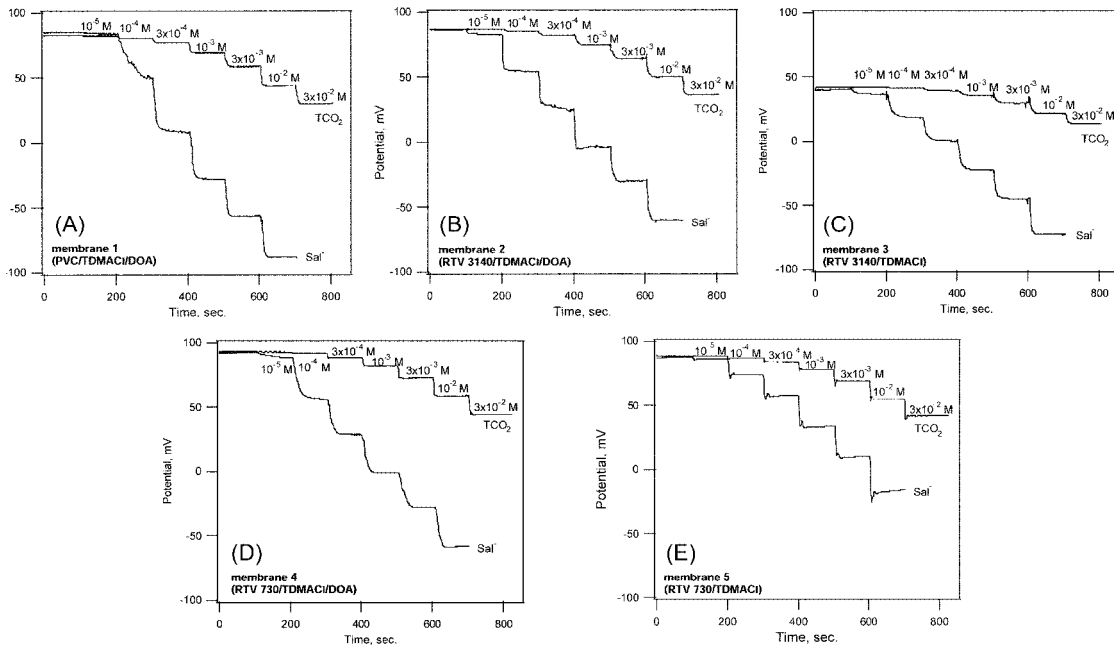


Fig. 2. Response characteristics of the carbonate-selective electrodes prepared with various membrane compositions: (A) PVC; (B) plasticized (DOA) RTV 3140; (C) plasticizer-free RTV 3140; (D) plasticized (DOA) RTV 730; (E) plasticizer-free RTV 730.

제, 가스제)의 함량 변화를 통해 제조된 탄산이온선택성 막들과 이미 탄산이온선택성 막으로 알려진 막들(예를 들어, PVC와 3140 RTV를 지지체로 도입한 탄산이온선택성 막)¹¹과의 전기화학적 특성을 비교하였다 (Table 1참조).

Fig. 2는 Table 1에 나타난 탄산이온선택성 막 조성에

서 이온선택성 물질(TFADB)과 친유성 첨가제(TDMACI)의 양을 고정하고 각종 지지체(PVC, 730 RTV, 3140 RTV)와 가스제(DOA)의 첨가 유/부에 따른 탄산이온선택성 막(membrane 1-5)의 TCO₂와 방해이온인 살리실레이트 이온에 대한 감응성을 비교한 것이다.

가스제를 첨가하지 않은 3140 RTV지지체 막 (membrane

Table 2. Potentiometric properties of carbonate-selective membranes of different compositions

Membrane No.	Slope, mV dec. ^a	Detection limit, log[TCO ₃]	Selectivity, ^b								
			i-	Cl ⁻	Br ⁻	HPO ₄ ²⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SCN ⁻	ClO ₄ ⁻	Sat ⁻
1	-28.9	-3.5	-2.4	-0.5	-4.0	-0.4	0.3	1.7	2.4	2.4	
2	-25.7	-3.5	-4.0	-2.0	-4.0	-1.4	-0.7	1.3	2.0	2.4	
3	-14.9	-3.4	-	-	-	-	-	-	-	-	
4	-26.5	-3.4	-4.0	-1.1	-4.0	-0.5	-0.0	1.3	2.1	2.3	
5	-26.1	-3.4	-2.7	-1.8	-4.0	-0.9	-0.8	0.1	0.9	1.8	
6	-26.3	-3.4	-4.0	-2.5	-2.6	-1.4	-0.9	0.3	1.0	1.7	
7	-26.7	-3.4	-4.0	-2.7	-2.7	-1.5	-1.0	0.3	0.9	1.7	
8	-26.9	-3.4	-4.0	-2.6	-2.9	-1.5	-1.0	0.4	1.0	1.7	

^aRange: 1 10^{-5} ~ 3 10^{-2} M.

^bData were obtained by matched-potential method.

3)을 제외하고는 TCO₃에 대하여 Nernstian 감응 기울기에 가까운 감응성을 나타내었으며, 가소제를 첨가하지 않은 730 RTV-지지체 막(membrane 5)의 경우, 다른 조성의 막들(membrane 1, 2, 3, 4)에 비해 친유성 음이온들(예를 들어, SCN⁻, ClO₄⁻, 살리실레이트 이온)에 대한 선택성이 향상된 것으로 나타났다(Table 2참조). 이는 본 연구진에 의해 발표된 결과와 일치하는 결과이다.¹¹

PVC-지지체 막(membrane 1)의 경우 20일 정도의 사용 수명을 나타내었던 것에 반하여 730 RTV-지지체 막들(membrane 4, 5)의 경우는 10일 이내로 오히려 PVC-지지체를 도입한 전극보다 수명이 짧은 것으로 나타났다. 이러한 결과는 실라코너버를 지지체로 도입한 고체상 이온선택성 전극의 경우 PVC에 비해 고체상과의 접착력이 좋기 때문에 PVC를 지지체로 사용한 전극보다 장시간 사용할 수 있다는 사실과는 반대되는 것으로, 그 원인으로서는 730 RTV-지지체 막 내의 구성 성분(이온선택성 분질, 가소제, 친유성 첨가제 등)이 시료로 빠져 나가 PVC-지지체 막보다 사용수명이 단축된 것으로 유추할 수 있다. 즉, 이온선택성 막 조성의 변화에 따른 막의 성능 저하가 730 RTV-지지체 막의 경우에서 보다 빨리 진행되기 때문이다.

이와 같은 결과를 바탕으로 고체상 탄산이온선택성 전극의 사용 수명을 연장시키고자 가소제를 첨가하지 않은 730 RTV-지지체 막(membrane 5)에 TFADB와 TDMACI의 양을 증가시킨 막(membrane 6, 7, 8)을 제작하여, 이 막들의 전기화학적 감응특성을 조사하였다(Table 1참조). 막 조성 첨가량 변화(즉, TFADB, TDMACI)에 따라 탄산 이온 및 방해 이온 종들에 대한 감응특성은 membrane 5의 경우와 유사함을 알 수 있었으며(Table 2참조), 막들의 사용 수명은 60일 이상으로 membrane

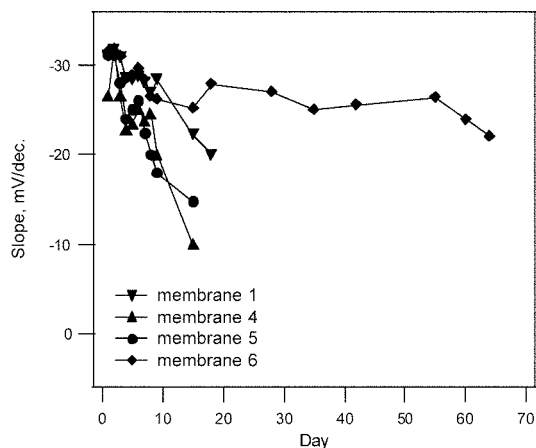


Fig. 3. Lifetimes of the PVC- and RTV 730-based membranes on all-solid-state electrodes.

5의 경우에 비해 상당히 향상된 것을 확인 하였다(Fig. 3참조). 사용 수명의 증가는 가소제의 부재에 따른 막의 접착력 향상 외에 TFADB 및 TDMACI 양의 증가에 따라 membrane 5과 유사한 막 조성이 장시간 유지되는 것으로 생각된다. 또한, membrane 6 조성 이상의 TFADB 증가에 따라서는 전기화학적 특성 변화가 미소하며, 막의 친유도가 증가하기 때문에 membrane 6으로 실험을 진행하였다.

Fig. 4는 본 연구에 사용된 탄산이온선택성 막의 저항을 제라믹 전극체에 막을 장착하여 측정된 것으로 가소제를 첨가하지 않은 730 RTV-지지체 막(membrane 5)의 경우 막 저항이 3.75 MΩ으로 가장 큰 저항 값을 보였으며, TFADB의 함량을 3배 증가시킨 막(membrane 6)의 경우 0.62 MΩ으로, 가소제를 도입한 PVC-지지체 막(membrane 1)의 1.52 MΩ과 730 RTV-지지체 막

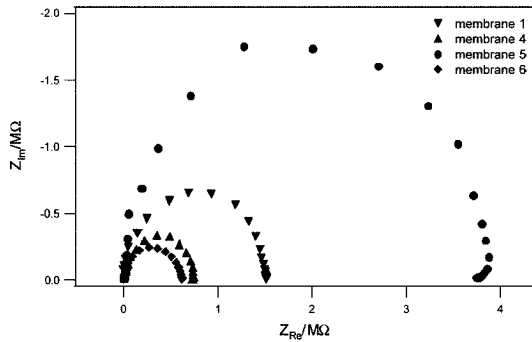


Fig. 4. Impedance spectra of the PVC- and RTV 730-based membranes.

(membrane 4)의 0.73 MΩ보다 작은 저항 값을 나타내는 것을 알 수 있었다. 이것은 막 내에 첨가한 TFADB의 함량이 증가함에 따라 막 저항이 현저히 낮아진 것으로 생각된다.

Table 3은 최적화된 730 RTV-지지체 탄산이온선택성 막을 고체상 전극에 도입하고자 alumina계 고체상 전극 표면과의 접착력을 측정된 결과이다. 730 RTV 자체의 경우 접착력은 우수하나 가소제의 첨가(membrane 4)에 따라 접착력이 감소함을 알 수 있었다. 그러나, 가소제를 첨가하지 않은 막(membrane 5, 6)의 경우 TFAD)3의 함량 변화가 막의 접착력에는 크게 영향을 주지 않는 것으로 나타났다.

지금까지의 실험 결과를 바탕으로 혈액 내 TCO₂ 분석 시 아스키린을 복용한 환자의 혈액 내에 존재하는 살리실레이트 이온과 혈액 내에 가장 많은 양이 존재하는 Cl 이 포함된 시료에서 정확한 TCO₂의 정량이 가능한가의 여부를 알아보기 위해 살리실레이트 이온과 Cl 이 포함된 혼합용액을 시료로 하여 고체상 탄산이온선

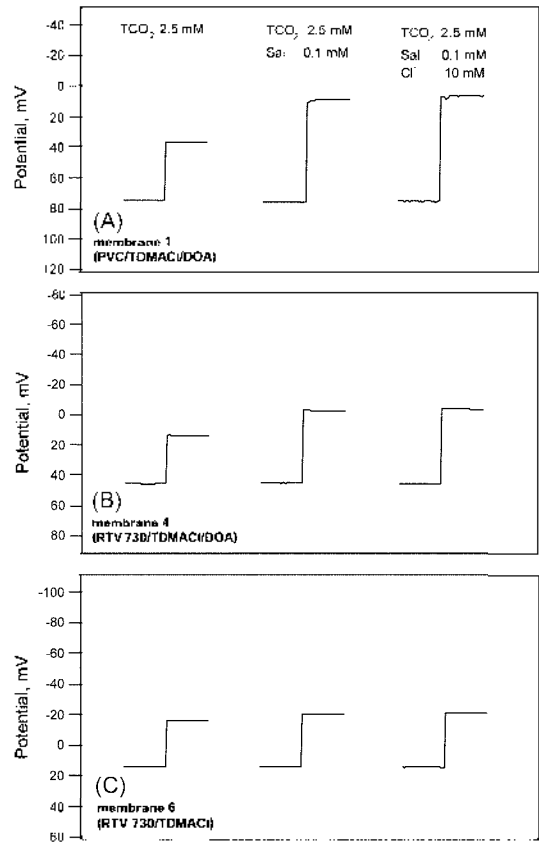


Fig. 5. Potentiometric responses of the carbonate-selective electrodes to the 10 times diluted sample solutions containing varying levels of interferences in 0.1 M Tris-H₂SO₄, pH 8.6: (A) PVC; (B) plasticized RTV 730; (C) 3 times TFADB plasticized-free RTV 730.

택성 막전극의 감응특성을 비교 조사하였다. 혼합용액은 혈중 정상농도인 TCO₂ 25 mM을 기준으로 하여 각

Table 3. Comparison of adhesion strength of carbonate-selective membranes of different compositions^a

Matrix type	Percents of spots removed ^b	
	Scotch tape test	Ultrasonic bath test ^c
Poly(vinyl chloride) (membrane 1)	100	100
Plasticized RTV 3140 (membrane 2)	14	20
Non-plasticized RTV 3140 (membrane 3)	0	2
Plasticized RTV 730 (membrane 4)	96	96
Non-plasticized RTV 730 (membrane 5)	0	0
Non-plasticized RTV 730 (membrane 6)	0	0

^aOn aluminum oxide plate.

^bNumber of spots = 50.

^cData obtained after sonicating for 90 min.

각 방해이온종의 농도가 살리실레이트 이온이 1 mM인 경우 그리고 살리실레이트 이온 1 mM과 Cl⁻ 100 mM이 되도록 제조하였다.

Fig. 5는 PVC-지지체 막(membrane 1), 가소제를 첨가한 730 RTV 막(membrane 4) 그리고, 본 연구에 의해 최적화된 가소제가 필요 없는 탄산이온선택성 막(membrane 6)의 방해이온종을 포함하는 혼합용액을 10 배로 희석시킨 시료에 대한 감응특성을 나타낸 그래프이다. 바탕전해질은 기존의 탄산이온측정 시 일반적으로 사용하는 0.1 M Tris-H₂SO₄, pH 8.6을 사용하였다. Membrane 1과 4는 살리실레이트 이온의 방해작용으로 인해 TCO₂에 대한 정량분석이 불가능한 것을 알 수 있었다. 하지만 본 연구에서 최적화된 가소제를 첨가하지 않은 730 RTV-지지체 전극 막(membrane 6)의 경우 임상학적 농도 범위의 살리실레이트 이온과 Cl⁻ 존재 하에서도 TCO₂의 정량이 가능함을 알 수 있었다.

결 론

이온선택성 물질, 친유성 첨가제 및 가소제의 함량 조절을 통하여 전기화학적 특성(감응 기울기, 검출한계, 선택성 등)이 우수한 730 RTV-지지체 탄산이온선택성 막 전극을 개발하였다. 또한, 최적화된 탄산이온선택성 막을 도입한 고체상 센서의 경우 임상학적 농도 범위의 살리실레이트 이온과 Cl⁻ 존재 하에서도 TCO₂의 정량이 가능함을 알 수 있었으며, 60일 이상 초기의 전기화학적 특성을 유지하였다.

본 연구는 2003년도 광운대학교 연구년에 의하여 이루어졌음을 감사 드립니다.

인 용 문 헌

1. Scott, W. J.; Chapoteau E.; Kumar, A. *Clin. Chem.*, **1986**, *32*, 137.
2. Song, R. J.; Mahoney, J. J.; Harvey, J. A.; van Kessel, A. V. *Clin. Chem.*, **1994**, *40*, 124.
3. Dinten, O.; Spichiger, U. E.; Chaniotakis, N.; Gehrig, P.; Rusterholz, B.; Morf, W. E.; Simon, W. *Anal. Chem.*, **1991**, *63*, 596.
4. Eugster, R.; Rosatzin, T.; Rusterholz, B.; Aebbersold, B.; Pedrazza, R.; Simon, W. *Anal. Chim. Acta*, **1994**, *289*, 1.
5. Thomas, J. D. R. *Anal. Chim. Acta*, **1986**, *180*, 289.
6. Moody, G. J.; Thomas, J. d. R.; Slater, J. M. *Analyst*, **1988**, *113*, 1703.
7. 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.
8. Toth, J. P. K.; Pungor, E.; Vasak, M.; Simon, W. *Anal. Chim. Acta*, **1989**, *64*, 67.
9. Marrazza, G.; Mascini, M. *Electroanalysis*, **1992**, *4*, 41.
10. Oh, B. K.; Kim, C. Y.; Lee, H. J.; Rho, K. L.; Cha, G. S.; Nam, H. *Anal. Chem.*, **1996**, *68*, 503.
11. Yoon, I. J.; Lee, D. K.; Nam, H.; Cha, G. S.; Strong, T. D.; Brown, R. B. *J. Electroanal. Chem.*, **1999**, *464*, 135.
12. Hogg, G.; Lutz, O.; Cammann, K. *Anal. Chim. Acta*, **1996**, *355*, 103.
13. Kimura, K.; Mutsaba, T.; Tsujimura, Y.; Yodoyama, M. *Anal. Chem.*, **1992**, *64*, 2508.
14. Poplawski, M. E.; Brown, R. B.; Rho, K. L.; Yun, S. Y.; Lee, H. J.; Cha, G. S.; Paeng, K. *Anal. Chim. Acta*, **1997**, *355*, 249.
15. Gadzekpo, V. D. Y.; Christian, D. *Anal. Chim. Acta*, **1984**, *164*, 279.