

## 12-crown-4-ether 운반체를 이용한 리튬 이온 선택성 고체 접촉 전극에 관한 연구

박세연 · 정순임 · 조현미 · 권영순<sup>†</sup>

가톨릭대학교 화학과

### Study on Lithium Ion Selective Solid Contact Electrodes Based on 12-crown-4-ether Ionophore

Seh-Youn Park, Sun-Im Jung, Hyun-Mi Cho, Young-soon Kwon<sup>†</sup>

Dept. of Chemistry, Catholic University, Yokkok 2-dong, Puchon, Kyonggido 420-743, Korea

Lithium ion selective poly(aniline) solid contact electrodes (SCEs) based on 12-crown-4-ether ionophore were prepared. This PVC membrane layer contained polyvinylchloride matrix, 12-4 ionophore, and Plasticizer such as tris[ethylhexyl]phosphate, 2-nitrophenyloctylether, Bis(2-ethylhexyl)adipate, and Bis(2-ethylhexyl) sebacate, respectively. The resulting of this poly(aniline) solid contact Lithium ion-selective electrode based on TEHP plasticizer in PVC layer showed high reproducibility with negligible drift of the standard potential with a slope of 51.3 mV/decade. The lowest detection limit for the Lithium ion sensor was  $10^{-5.02}$  mol dm<sup>-3</sup> with linearity over almost four decades. When these electrodes were directly applied to the artificial human serum, we could get the same satisfying results. The component of artificial human serum do not influence the surface of these electrodes, thus these electrodes were maintained without showing any change in potentials after use in artificial human serum.

#### Key words:

### 1. 서 론

사회가 발전함에 따라서 현대병인 양극성 기분 장애 (조울증) 환자들이 증가하고 있다. 조울증은 작은 일에 과민 반응을 일으키거나, 공격적이거나 적대감을 나타내며, 불편증에 시달리게 되는 병으로, 혈중의 리튬 농도가 이러한 조울증에 아주 중요한 지표가 된다. 정상인의 경우 혈액 내에 0.5~1.5 mM 정도의 리튬 이온이 존재한다. 0.5 mM 보다 농도가 낮을 경우에는 조울증 등의 정신 병적 증세를 보이고, 1.5 mM 이상이면 리튬은 체내에서 독성을 나타내며, 5 mM 정도의 농도가 되면 죽음에 이르게 된다.<sup>1)</sup> 조울증의 치료제는 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 형태로 제공되고 있으며 이 물질이 혈액 속에 녹아 뇌세포로 전달되면 리튬 이온이 중추 신경 세포에 영향을 주어 조울증을 치료하게 된다. 항우울제를

사용하는 급성 우울기 외의 경우에, 리튬은 조증을 치료하면서 우울증도 치료하는 효능을 지니고 있기 때문에 조울증에 제일 적합한 약이며, 예방 요법제로서도 역시 유일한 약으로 제시되고 있다. 그러나, 치료량과 치사량의 간격이 좁기 때문에 리튬은 치료제로서 매우 까다로운 약으로 알려져 있으며, 조금이라도 과다하게 투여되면 신체 내 수분 변동으로 인한 급성 중독 상태가 유발될 수도 있게 되는데 이 급성 중독 상태에서는 소변이 자주 배출되면서 체내 수분이 빠져 나가서 탈수 상태에 이르게 된다. 또한 리튬을 장기 복용하게 되면 갑상선 기능과 신장 기능에 문제가 발생할 수 있게 된다. 리튬 이온은 주기율표의 가장 위쪽에 있는 가장 작고 가벼운 금속으로, 이온화 에너지가 가장 낮아 이온화 경향이 가장 크고, 수용액 내에서는 거의 이온으로 존재하게 된다. 리튬의 수화 에너지가 크고, 활동도

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

가 작기 때문에 분석 전극에서 중성 운반체와 물이 경쟁적으로 리간드로서 작용하여야 분석이 가능하다. 초기의 리튬 이온 선택성 전극은 glass, lithium stearate, lithium oleate, lithium palmitate, decanol-1-ol, lithium meta-aluminate, lithium vanadium bronze, lithium molybdenum bronze, lithium phosphate와 같은 다양한 물질들을 이용하여 제작되었으나, 그 감응도가 매우 낮은 단점을 가지고 있었다. 그 후 리튬 이온을 선택적으로 감응할 수 있는 다양한 중성운반체가 많이 연구되어졌는데 그 감응 물질들은 크게 cryptand 계열과 crown ether 계열로 나눌 수 있다. cryptand 계열의 리튬 ionophore로 대표적인 물질들은 ETH 1810, ETH 149, ETH 1644, ETH 2137 등이었으며, 이러한 물질들은 2개~ 6개의 coordination site를 가지고 있으며, bulky한 side chain 들이 있어 다른 이온들의 접근을 줄여주는 역할을 하였다. Crown ether 계열의 리튬 ionophore로는 주로 14-crown-4-ether 계열들의 side chain 유도체들로서 이 ionophore들은 1.52 Å 정도의 작은 크기의 리튬 이온들과 착물을 형성하기에 적합한 크기를 가졌었던 것으로 보인다. 이와같은 리튬 이온 선택성<sup>2)</sup> 중성 운반체들은 극성과 비극성 부분을 모두 가지고 있어야 하고, 리튬 이온을 잡기에 적당한 cavity와 side chain을 가지고 있어야 하며, 이온의 빠른 교환이 일어날 수 있도록 충분히 flexible해야 하는 조건들을 가지고 있어야 한다. 따라서 본 연구에서는 가장 작은 리튬 이온 크기를 고려하여 기존의 14-crown-4-ether 계열의 ionophore 보다 cavity의 크기를 줄여서 더 이온 크기가 잘 들어맞고 착물의 안정도가 높을 것으로 예상되는 12-crown-4-ether를 선택하여 이용하였으며 이보다 더 cavity가 고정될 것으로 예상되는 benzo-12-crown-4-ether를 이용하여 리튬 이온 선택성 poly(aniline)<sup>3)</sup>과 poly(pyrrole)<sup>4)</sup> 중간체를 가진 SCEs를 제조하여<sup>5)</sup> 그 전위차에 따른 감응 특성을 연구하고자 하였고 이 전극이 나타내는 인공 혈청 내에서의 적용성 까지 알아보하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 기기

Aniline ( $C_6H_5NH_2$ , 99.5%), benzo-12-crown-4-ether (benzo 12-4, 99.9%), 12-crown-4-ether (12-4, 99.9%), bis(2-ethylhexyl) adipate (DOA, 99%), bis(2-ethylhexyl) sebacate (DOS, 90%), potassium tetrakis(4-

chlorophenyl)borate(KTpCIPB, 98%), 2-nitrophenyloctylether (NPOE, 99%), tris(2-ethylhexyl)phosphate (TEHP, 97%)는 Aldrich사의 시약을 사용하였으며, pyrrole(pyrrole, 96%)는 fluka사의 시약을 사용하였다. polyvinylchloride(PVC,  $n=1100$ )는 junsei사의 시약을 사용하였으며, 이외에 실험에 사용된 시약들은 모두 분석급의 시약을 사용하였고 전 실험을 통하여 탈이온수를 사용하여 실험하였다.

전극 전위의 측정은 Ion analyzer(model 355, Mettler-Toledo Ltd. England)를 사용하여 측정하였으며 Mettler-Toledo Inrab 413 유리 전극과 double-junction 칼로멜 전극 Orion 90-20-00(Orion Research. U.S.A.)을 전위 측정용 전극으로 사용하였다. 순환 전압 전류 그림은 potentiostat(EG & G model No. 273A)와 X-Y recorder (YOKOGAWA model 3025)를 이용하였다.

### 2.2. 전도성 poly(aniline), poly(pyrrole) 층의 제조<sup>6-7)</sup>

Poly(aniline)의 전기 화학적 합성에 사용한 용액은 aniline 0.03 M에 대하여 HCl,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $HClO_4$ ,  $CH_3COOH$  등의 산을 6가지 비율(1.0:1.5, 1.0:2.0, 1.0:2.5, 1.0:3.0, 1.0:4.0, 1.0:5.0)로 변화하면서 제조하였다. 이 때 사용한 전위는 기준 전극에 대하여 0.0 V에서 1.0 V까지 범위를 이용하였고 100 mV/s의 주사 속도를 이용하였다. 시간에 따라 흡착되는 양을 측정하였고 직경 1 mm Pt 전극을 포함하여 1.5 mm가 흡착되도록 10분간 순환한 후에 1.0 V에서 멈추었다. poly(pyrrole)의 전기 화학적 합성에 사용한 용액은 0.46 M의 pyrrole에 대하여 0.5 M의  $K_4Fe(CN)_6$ 의 전해질 용액을 제조하였다. 전위는 -0.2 V부터 1.2 V까지의 범위를 이용하였고, scan rate은 100 mV/s로 약 8 분간 cyclic하여 시간에 따라 흡착되는 양을 측정하였고 직경 1 mm Pt 전극을 포함하여 1.5 mm가 흡착되도록 순환한 후에 -0.2 V에서 멈추었다.

### 2.3. PVC 혼합 용액의 제조<sup>8-9)</sup>

PVC 혼합 용액은 지지체, 친지방성 첨가제, 가소제, 중성운반체를 THF 용액에 녹여 제조하였다. 지지체로는 PVC 만을 사용하였으며 친지방성 첨가제는 KTpCIPB를 사용하였다. 가소제는 DOA, DOS, NPOE, TEHP를 사용하였다. 중성 운반체의 양은 최고 5 wt%로 조정하였으며 친지방성 첨가제의 양도 최고 4.0 wt%로 조정하였다. 지지체와 가소제의 양은 첨가한 중

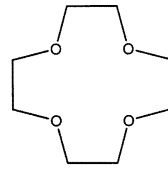
성운반체와 친지방성 첨가제를 제외한 나머지 양에 대하여 약 1.00 wt% : 2.10±0.5 wt%로 조정하여 첨가하였으며 이를 이용하여 이 용액의 최적화 구성비를 구하였다.

#### 2.4. 고체 접촉 전극의 제조<sup>10)</sup>

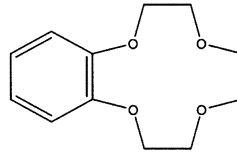
도전성 poly(aniline)과 poly(pyrrrole)이 흡착된 Pt/poly(aniline)과 Pt/poly(pyrrrole) 전극을 PVC 혼합 용액 속에 dipping시켜 각각 Pt-poly(aniline)-PVC, Pt-poly(pyrrrole)-PVC의 세 층을 형성하도록 제조하였으며 전극 전체의 두께를 2.5±0.1 mm 되도록 조절하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Ionophore는 12-crown-4-ether와 benzo-12-crown-4-ether를 사용하였으며 이 ionophore들을 이용한 전극을



12-crown-4-ether



benzo-12-crown-4-ether

Fig. 1. Litium ion selective ionophore.

사용하여 10<sup>-1</sup> M에서부터 10<sup>-7</sup> M로 Li<sup>+</sup> 시료 용액의 농도를 변화시키면서 Li<sup>+</sup> 이온에 대한 감응성을 측정하였다. 12-4 ionophore를 이용한 전극의 성분 최적화를 위하여 첫 번째로 가소제를 변화시키면서 감응성을

Table 1. The response characteristics of poly(aniline) SCEs with 12-crown-4-ether ionophore based on various plasticizer in LiNO<sub>3</sub> & pH 7.00 Tris solution.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
12-4	0.012	0.018	0.012	0.012	0.012	0.018	0.012	0.012	0.012	0.018	0.012	0.012	0.012	0.018	0.012	0.012
DOA	0	0	0	0	0	0	0	0	0.200	0.200	0.200	0.200	0	0	0	0
DOS	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.200	0.200	0.200	0.200
NPOE	0.200	0.200	0.200	0.200	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
TEHP	0	0	0	0	0.200	0.200	0.200	0.200	0	0	0	0	0	0	0	0
PVC	0.078	0.072	0.076	0.068	0.078	0.072	0.076	0.068	0.078	0.072	0.076	0.068	0.078	0.072	0.076	0.068
KTpClPB	0.010	0.010	0.012	0.020	0.010	0.010	0.012	0.020	0.010	0.010	0.012	0.020	0.010	0.010	0.012	0.020
THF	3 ml	3 ml	3 ml	3 ml	3 ml	3 ml	3 ml	3 ml	3 ml	3 ml	3 ml	3 ml	3 ml	3 ml	3 ml	3 ml
Slope (mV/decade)	45.0	50.1	58.0	50.7	59.1	43.9	51.3	58.4	44.1	53.8	56.3	48.2	55.2	55.3	59.1	52.6
Limit Range	-2.81	-3.02	-3.70	-3.49	-4.08	-4.40	-5.02	-4.44	-4.00	-4.00	-4.00	-4.00	-4.00	-3.83	-3.72	-4.02

Table 2. The response characteristics of poly(aniline) SCEs with benzo-12-crown-4-ether ionophore based on various plasticizer in LiNO<sub>3</sub> & pH 7.00 Tris solution.

	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
benzo 12-4	0.012	0.018	0.012	0.012	0.012	0.018	0.012	0.012	0.012	0.018	0.012	0.012	0.012	0.018	0.012	0.012
DOA	0	0	0	0	0	0	0	0	0.200	0.200	0.200	0.200	0	0	0	0
DOS	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.200	0.200	0.200	0.200
NPOE	0.200	0.200	0.200	0.200	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
TEHP	0	0	0	0	0.200	0.200	0.200	0.200	0	0	0	0	0	0	0	0
PVC	0.078	0.072	0.076	0.068	0.078	0.072	0.076	0.068	0.078	0.072	0.076	0.068	0.078	0.072	0.076	0.068
KTpClPB	0.010	0.010	0.012	0.020	0.010	0.010	0.012	0.020	0.010	0.010	0.012	0.020	0.010	0.010	0.012	0.020
THF	3 ml	3 ml	3 ml	3 ml	3 ml	3 ml	3 ml	3 ml	3 ml	3 ml	3 ml	3 ml	3 ml	3 ml	3 ml	3 ml
Slope (mV/decade)	34.7	40.8	33.1	39.2	59.1	59.2	54.2	59.2	43.7	58.2	54.8	59.2	47.8	47.4	53.8	57.5
Limit Range	-3.90	-3.75	-3.67	-3.22	-4.10	-4.10	-4.10	-3.82	-4.41	-4.40	-4.13	-4.00	-3.55	-4.05	-3.40	-3.31

12-4 ionophore의 결과를 Table 2에 나타내었다. 이 실험 결과들을 통하여 보면, 12-4 ionophore를 사용한 결과들이 benzo-12-4 ionophore를 사용한 전극보다 더 우수한 감응 range를 나타내는 것을 알 수 있었으며 12-4 ionophore를 사용한 전극들 중에 TEHP 가소제를 사용한 전극의 Limit range가 가장 우수한 것을 알 수 있었다. 감응 기울기는 benzo-12-4 ionophore를 사용한 전극이 크게 나타났으나 이들은 모두 짧은 감응 범위를 나타내었으며 4가지 가소제 변화에서 Limit range의 변화가 거의 보이지 않는 결과를 나타내고 있었다. PVC 층을 0.012 g의 12-4 ionophore와 0.200 g의 TEHP 가소제, 0.012 g의 KTpCIPB 친지방성첨가제와 0.076 g의 PVC matrix로 사용한 poly(aniline)-SCEs에서 감응 기울기 51.3 mV/decade와  $10^{-5.02}$ 의 Limit range를 나타내고 있었다. 이는 12-4 ionophore가 작은 cavity를 가지고 있지만 flexible한 형태상의 이유로 인하여 낮은 이온 농도에까지 cavity에 정확히 맞는 크기의 Li 이온의 감응성이 나타나지만, benzo-12-4 ionophore는 치환된 benzene기의 영향으로 cavity의 유연성이 없어지고 작은 cavity의 크기가 고정되어서 1.52 Å 정도의 작은 크기의 Li<sup>+</sup> ion과도 감응성이 없는 것으로 보인다. 하지만 Table 2에 보이는 것처럼, 약  $10^{-4}$  M 정도까지 감응성이 나타나는 이유는 아마도 cavity에 의한 감응이 아닌 산소계인 ionophore와 ionophore 두층 간의 비 정상적 사이 감응의 결과로 보여진다. 도전성 완충층으로 poly(aniline)을 poly(pyrrrole)로 대체시킨 SCEs의 경우, 감응 기울기가 59.1 mV/decade로 늘어났지만 감응 Limit Range  $10^{-4.46}$ 을 나타내고 있어 poly(pyrrrole)보다 poly(aniline)의 사용이 감응 범위의 측면에서 더 우수한 결과를 나타내는 것으로 보인다(Figure 2).

안정화 시간은 Pt-poly(aniline)-PVC membrane 전극이 제조되어진 후, 완전 건조시킨 전극을  $10^{-2}$  M의 LiNO<sub>3</sub>+pH Tris 7.00 용액 내에 침적한 후, 30초 후부터 측정하였다. 이 실험에서 안정화 시간 10분 동안 감소하던 전위가 잠시 안정화되어지는 결과들과 약 75분 후에 안정화되는 결과들이 나타나고 있다. 이중에 10~75분 사이의 안정화 전위 변화는 아마도 주위의 온

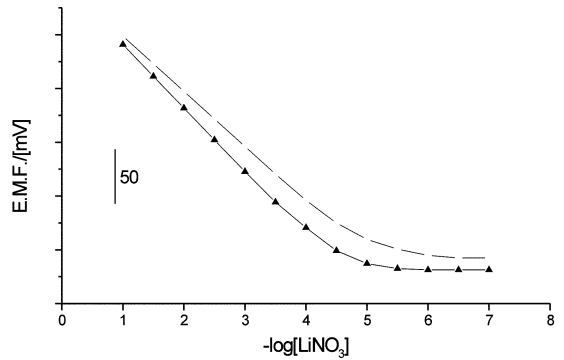


Fig. 2. The response characteristics of Li<sup>+</sup> ion selective SCEs in LiNO<sub>3</sub> sample solution with different electro-conductive polymer, -▲ -: poly(pyrrrole), -● -: poly(aniline).

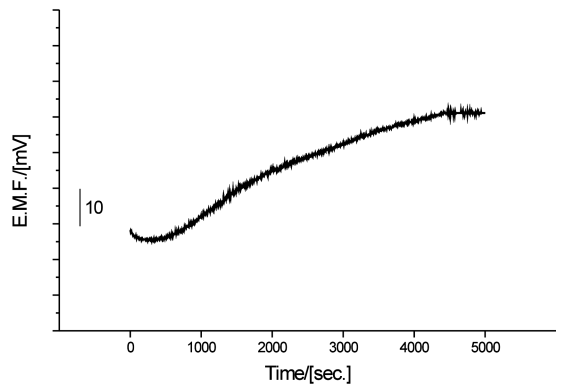


Fig. 3. The stabilization time of Li<sup>+</sup> ion selective SCEs in  $10^{-2}$  M LiNO<sub>3</sub> solution.

도에 의한 상승으로 인한 결과 변화로 보인다. 그래서 이 전극의 안정화 시간은 약 10분 정도인 것으로는 보이지만, 이후의 전 실험을 통하여 최소한  $10^{-1}$  M의 LiNO<sub>3</sub>+pH Tris 7.00 용액 내에서 (75분 기준으로) 한 시간 반 이상 안정화시킨 후 전극의 전위를 측정하였다(Fig. 3).

방해 이온 측정은 separation 방법을 사용하였으며 이 separation 방법을 이용한 방해 이온 효과의 결과를 Table 3에 나타내었다.  $10^{-5.02}$ 의 Limit range를 가지고 있는 12-4 : TEHP : PVC : KTpCIPB = 4.0 : 66.7 : 25.3 : 4.0 전극을 이용하여 측정한 poly(aniline) SCEs는 Li<sup>+</sup> ion에 비하여 상당히 낮은 방해를 나타내는 것을 알 수

Table 3. The limit response range of Li<sup>+</sup> ion selective poly(aniline) SCEs in other various cation interference and pH 7.00 Tris solution.

Nitrate ion solution	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Li <sup>+</sup>
Detection Limit	-2.08	-2.30	-2.68	-2.73	-2.15	-2.54	-5.02

있었다. +1 가와 +2 가의 금속 이온들에 대하여 방해 이온들을 측정하였으나 거의 방해를 받지 않았다. 대부분  $10^{-3}$  M 이하에서는 감응을 나타내지 않았고, 가장 방해 효과가 크게 나타나는  $\text{Ca}^{2+}$  이온 역시 Limit Range가  $10^{-2.73}$  M 정도로 나타나고 있다. 이 이유들은 기존의 ionophore들 보다 매우 작은 cavity를 가지고 있는 12-4 ionophore의 크기 특성상 다른 이온들에 감응성이 없었던 것으로 보이며,  $10^{-3}$  M 이상의 진한 용액에서 나타나는 감응성 또한 12<sup>4</sup> ionophore의 작은 cavity에 의한 감응이 아니라, benzo-12-4 ionophore에서의 감응처럼, 12-4 ionophore 중의 4개의 산소에 있는 8개 비공유전자쌍이 존재하고 이 비공유 전자쌍의 일부와 다른 12-4 ionophore의 산소에 있는 8개의 비공유 전자쌍에 중의 일부 사이에  $\text{Li}^+$  ion이 sandwich 형태로 존재하여 감응성이 나타나는 결과들로 보여진다. 그 이유로는 1.86 Å 크기의  $\text{Na}^+$  ion과 2.27 Å 크기의  $\text{K}^+$  ion의 결과에서도 볼 수 있듯이, 최고 cavity보다 최저 0.1 Å에서 최고 0.5 Å까지 큰 크기의 이온들의 감응 결과로도 충분히 설명이 되어지는 것으로 보인다. 이 결과들은 기존에 발표된 논문들에서는 볼 수 없는 큰 장점으로  $\text{Na}^+$  ion에 대한 방해 없이  $\text{Li}^+$  ion의 감응이 가능한 구조를 가진 ionophore가 선택되어진 것은 큰 장점으로 보인다. 또, 이 전극은 pH 5.8~pH 9.6의 범위에서 감응 안정성을 나타내고 있어, 이 범위 안에서 전극의 전위가 측정되어질 경우 pH의 영향 없이 안정한 감응 전위를 구할 수 있을 것으로 사료된다(Fig. 4).

시료 용액에서의 감응 시간은 대략 28초 이내에서 거의 완전히 감응하여 나타났으며, 계산된  $T_{90}$ 은 대략 26초 이내인 것으로 보인다(Fig. 5). 전극의 재현성은 pH 7.00 Tris 용액의  $10^{-2}$  M LiCl과  $10^{-3}$  M LiCl 용액 내에서 측정하였다. 각 농도에서 10분씩 측정하였

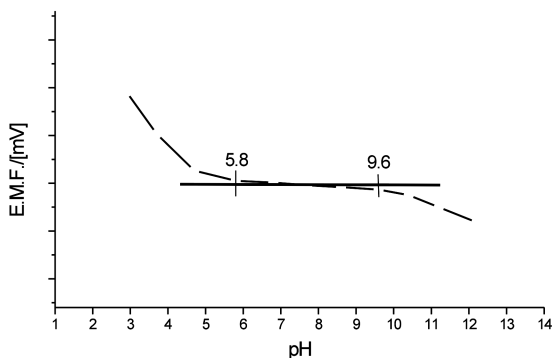


Fig. 4. Stabilization range of  $\text{Li}^+$  selective poly(aniline) SCEs in pH buffered  $10^{-1}$  M Tris solution.

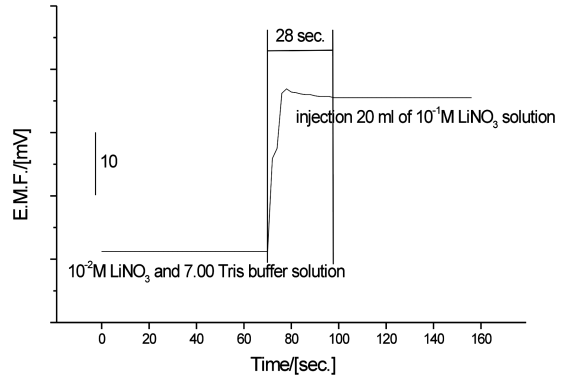


Fig. 5. The response time of  $\text{Li}^+$  ion selective poly(aniline) SCEs when 20 ml  $10^{-1}$  M  $\text{LiNO}_3$  solution injection into  $10^{-2}$  M  $\text{LiNO}_3$ -7.00 pH buffered sample solution.

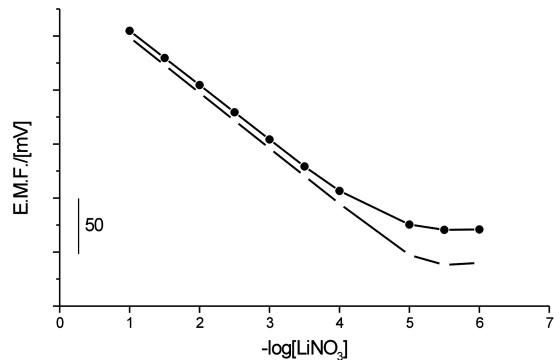


Fig. 6. The response characteristics of poly(aniline)SCE in Tris buffered  $\text{LiNO}_3$  solution -  $\blacksquare$ -, and artificial serum -  $\bullet$ -.

으며 각 용액에서 10번씩을 측정하여 표준 편차를 구하였다. 측정된 값들에서의 표준 편차는  $10^{-2}$  M  $\text{LiNO}_3$  용액에서 0.92 mV이고  $10^{-3}$  M  $\text{LiNO}_3$  용액에서 1.22 mV이었다.

Fig. 6에 보여 지는 것처럼, 인공 혈액에서도 많은 방해를 나타내지 않은 결과를 보이고 있다. 인공 혈청과 같이 복합적인 이온들이 존재하는 용액에서의 감응 기울기가 비록 Tris- $\text{LiNO}_3$  용액 내에서 감응한 기울기보다 약 8.1% 정도 떨어지는 결과를 보이고 있지만, 감응 한계가  $10^{-4.69}$ 까지( $2.04 \times 10^{-2}$  mM) 나타나는 것으로 보아 충분히 혈청 내에서의  $\text{Li}^+$  이온 농도를 결정할 수 있을 것으로 예상되어진다.

#### 4. 결 론

Poly(aniline)과 poly(pyrrole)을 전자/이온 전도 중간층

으로 이용한 lithium ion selective solid contact electrodes를 제조하였다. Lithium ion selective poly(aniline) SCEs를 12-crown-4-ether ionophore를 이용하여 제조하였을 때 우수한 결과를 나타냈으며 전극의 최외부 층인 PVC 층의 구성 성분으로는 12-4 : TEHP : PVC : KTpCIPB=4.0 : 66.7 : 25.3 : 4.0 이었을 때,  $10^{-5.02}$  까지의 가장 넓은 영역에서 감응성을 나타내었고, 이 전극의 감응 기울기는 51.3 mV/decade이었다. 이 전극의 안정화 시간은 최고 75분 정도였으며, 시료 용액 내에서의 감응 시간은 28초였고, 전극의 재현성을 나타낸 표준 편차는  $10^{-2}$  M  $\text{LiNO}_3$  용액에서 0.92 mV이고  $10^{-3}$  M  $\text{LiNO}_3$  용액에서 1.22 mV이었다. Separation 방법에 의한 방해 이온 효과의 결과들은  $\text{Li}^+$  이온 이외의 다른 이온들에서는 아주 약한 방해만을 나타내고 있었고 최저  $10^{-3}$  M 이하의 용액에서는 다른 이온들에 대한 감응은 없었던 것으로 보인다. 또 이 전극은 pH 5.8에서 pH 9.6까지의 범위에서 pH의 변화에 관계없이  $\text{Li}^+$  이온 농도 결정이 가능할 것으로 예상되었고, 인공 혈액에서도 감응 기울기가 비록 Tris- $\text{LiNO}_3$  용액 내에서 감응한 기울기보다 약 8.1% 정도 떨어지는 결과를 보이고 있지만, 감응 한계가  $10^{-4.69}$  까지 ( $2.04 \times 10^{-2}$  mM) 나타나는 것으로 보아 충분히 혈청 내에서의  $\text{Li}^+$  이온 농도를 결정할 수

있을 것으로 예상되어진다.

## 참고문헌

1. Takashi Hayashita, Kenji Yamasaki, Kenji Kunogi, *Supramolecular Chem*, **1966**, 6, 347.
2. R. B. Fisher, *J. Chem. Edu.*, **1974**, 51(6), 347.
3. J. Ruhe, T. A. Ezquerro and G. Wegner, *Synth. Met.*, **1989**, 28, C177.
4. M. Iecleerc, J. Guay, and L. H. Dao, *Macromolecules*, **1989**, 22, 649.
5. R. B. Brown, R. J. Huber, D. Petelenz and J. Janata, In Proceedings of the 3rd International Conference on Solid State Sensors and Actuators, Philadelphia, PA, June 1985: IEEE; Piscataway, NJ, p125 (1985)
6. W. S. Huang, B. D. Humphrey and A. G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **1986**, 82, 2385.
7. Y. W. Walte. W. Focke and G. E. Wnek, *J. Phys. Chem.*, **1989**, 93, 495.
8. P. Z. Hao and W. J. Cai, *Anal. Chim. Acta*, **1999**, 395, 285.
9. J. S. Kim, A. Ohki, R. Ueki, T. Ishizuka, T. Shimotashiro and S. Maeda, *Talanta*, **1999**, 48, 705.
10. A. Michalska, A. Hulanichi and A. Lewenatam, *Microchemical Journal*, **1997**, 57, 59.