

## 이온 크로마토그래피의 양이온 검출기로서 적합한 다중이온선택성 막전극

朴允淑 · 車嬰鍾 · 韓相鉉 · 申斗潭<sup>†</sup> · 金海銅<sup>‡</sup> · 車橫植<sup>\*</sup>

광운대학교 이과대학 화학과

<sup>†</sup>고려대학교 이과대학 화학과

<sup>‡</sup>한국과학기술연구원 특성분석센터

(1992. 12. 2 접수)

## Mixed Neutral Carrier-Based Ion-Selective Membrane Electrodes as a Cation Detector for Ion Chromatography

Yoon Sook Park, Min Jong Cha, Sang Hyun Han, Doo Soon Shin<sup>†</sup>,  
Hai Dong Kim<sup>‡</sup>, and Geun Sig Cha<sup>\*</sup>

Department of Chemistry, Kangwon University, Seoul 139-701, Korea

<sup>†</sup>Department of Chemistry, Korea University, Seoul 136-701, Korea

<sup>‡</sup>Advanced Analysis Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-650, Korea

(Received December 2, 1992)

이온 크로마토그래피 분석법은 양이온과 음이온의 전기적 친화력을 이용하여 이온들을 검출하는 방법으로써 수질, 생리용액, 다양한 무기, 유기물질의 분석에 광범위하게 사용되고 있다. 이온 크로마토그래피에서 분석시료는 이온교환 컬럼을 통과한 후 전기전도도나 분광학적 방법을 이용한 검출기에서 감지되어 정량분석이 가능해진다. 이때 검출기는 미량분석과 소형화가 가능할수록 유리하다. 이중 전기전도도 검출기는 여러 이온에 대해 비슷한 선택성을 갖는 장점 때문에 일반적으로 사용되지만, 온도 변화에 매우 민감하고 감응성이 한정되어 있다는 단점이 있다<sup>1</sup>. 또한 전기전도도 혹은 전류법 검출기의 감응성은 전극의 표면적에 의존하므로 소형화시키는데 한계가 있다<sup>2</sup>.

이와는 달리 이온선택성 막전극의 감응성은 전극의 표면적에 의존하지 않으므로 소형화가 용이하며<sup>3,4</sup>, 분석하고자 하는 이온에 대한 감응성과 재현성이 우수하여 흐름계에서의 검출기로서 각광을 받고 있다<sup>5,6</sup>. 양이온의 경우 특정한 이온에 대해 우수한 선택성을 갖는 이온선택성 막전극들이 이미 많이

개발되어 있다<sup>7</sup>. 이러한 이온선택성 막전극의 특정 이온에 대한 선택성이 분석에 이용될 때 큰 장점이 된다는 것은 의심할 여지가 없지만 여러 종류의 이온들을 동시에 검출해야 하는 이온 크로마토그래피의 일반적 검출기로서 사용하는 데는 한계가 있다<sup>2,8</sup>.

이러한 단점을 개선하기 위하여 일본의 Suzuki 연구진은 중성운반체(neutral carrier) 유형의 양이온 ionophore를 체계적으로 조사하여 특정 양이온에 대해서는 선택성이 떨어지지만 다른 여러 종류의 양이온들에 대해서는 비슷한 감응성을 나타내는 ionophore를 선택하여 이온 크로마토그래피의 양이온 검출기로서 응용하였다<sup>9</sup>. 하지만 이 연구는 단일 ionophore만을 이용하여 만든 이온선택성 막전극을 검출기로 사용하였기 때문에 특정 이온에 대해서만 선택성을 갖는 근본적 한계성을 극복할 수 없었다. 이에, 본 연구에서는 한가지 ionophore만을 사용하는 대신 여러가지 ionophore를 동시에 사용하여 이온 크로마토그래피의 일반적 검출기로 사용 가능한 다중이온선택성 막의 개발을 시도하였다.

우선 양이온 분석시 자주 요구되는  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ , 및  $\text{Na}^+$  등의 이온들에 대해 우수한 선택성을 갖는 중성운반체 유형의 ionophore들을 혼합, 그 조성비를 체계적으로 변화시켜 언급한 이온들에 대해 최적의 선택성을 보이는 다중이온선택성 막을 제조하였다. 이것은 완전히 새로운 개념의 이온선택성 막으로써, 특정 이온에 대한 선택성이라는 종전의 단점을 극복하고 감응성, 재현성 그리고 소형화의 장점을 최대로 유지한 것이다.

## 실 험

**시약 및 기구.** 이온선택성 막 제작에 필요한 PVC(Poly(vinyl chloride)), nonactin, ETH 2120(N, N, N', N'-tetracyclohexyl-1,2-phenylenedioxydiacetamide) 그리고 bis(2-ethylhexyl) adipate(DOA)는 Fluka의 제품을 사용하였고, valinomycin은 Sigma사의 제품을 사용하였다. 제작된 막의 특성 실험에 사용된 여러가지 표준용액을 만드는 데는 특급시약을 사용하였으며, 모든 용액의 제조에는 탈이온화한 증류수(저항  $18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ ; Yamato Millipore WQ 500)를 사용하였다. 또한 완충용액을 이동시키는데는 multichannel peristaltic pump(Cole-Parmer Instrument Co., No. L-07331-00)를 사용하였고, 시료는 rotary sample injection valve(Rheodyne, Model 7125)를 사용하여 주입하였다. 외부 기준전극은 Orion double junction Ag/AgCl 전극(Model 90-02)이었으며, 제조된 이온선택성 막은 Phillips 전극체(IS-561; Glasblaserei Möller, Zurich)에 장착하여 작동전극으로 사용하였다.

**이온선택성 막의 제조.** 이온선택성 막의 성분비율은 지지체인 PVC 33 wt%와 가소제(DOA) 66 wt%로 이루어지며, ionophore의 첨가량과 비율은 검출하고자 하는 양이온들에 대하여 최적의 감응도를 보이도록 조절하였다. 막의 성형방법은 PVC 66 mg, DOA 143  $\mu\text{l}$ 와 막의 선택성의 조절을 위해 첨가량이 임의로 조절되는 ionophore(nonactin;  $\text{NH}_4^+$  선택적, valinomycin;  $\text{K}^+$  선택적, ETH 2120;  $\text{Na}^+$  선택적) 들을 용매인 THF(tetrahydrofuran) 1 ml에 녹여 평평한 유리판 위에 놓여 있는 직경 22 mm, 높이 약 10 mm의 유리관에 부어 성형하였다. 이때 사용된

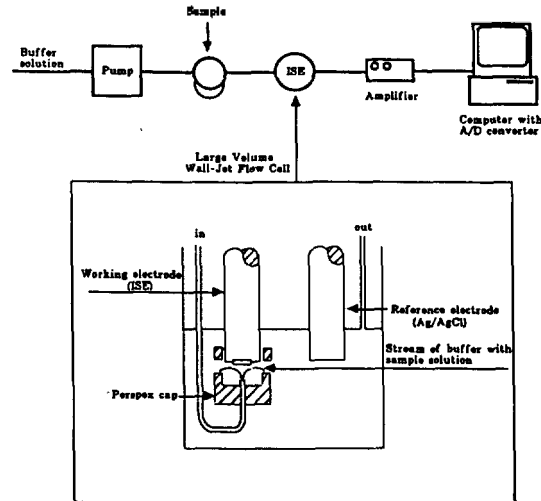


Fig. 1. Schematic of the membrane electrode-based FIA system with a large volume wall-jet flow cell.

용매는 대기중에 약 12시간 정도 방치하여 증발시킨다.

**흐름계하에서의 실험방법.** 실제 이온 크로마토그래피의 양이온 검출 상황을 유사하게 재현하기 위하여 각 이온선택성 막이 장착된 전극체는 large volume wall-jet flow cell을 이용한 흐름-주입계(flow-injection system)의 검출기로서 사용하였다(Fig. 1 참조). 운반용액인 0.05 M tris-HCl buffer (pH 7.2)는 peristaltic pump를 통하여 시료주입기로 보내지고 여기서 시료 용액(1회 주입량: 0.15 ml)과 혼합된 후 large volume wall-jet flow cell에서 7.5 ml/min의 속도로 뿜어져 나와 이온선택성 막전극과 접촉하여 특성의 전위값을 나타내게 된다. 연속적으로 얻어진 데이터(초당 10개)는 자체 제작된 A/D 변환기를 이용, IBM AT 컴퓨터로 저장되며 자체의 소프트웨어와 Macintosh 컴퓨터의 Igor 프로그램을 사용하여 처리된다.

## 결과 및 고찰

다중이온선택성 막전극의 ionophore 성분비율에 따른 각 이온의 선택성의 변화와 이온 크로마토그래피의 검출기로서의 가능성을 알아보기 위해 우선적으로  $\text{K}^+$  이온에 선택성이 좋은 valinomycin과  $\text{NH}_4^+$  이온에 선택성이 좋은 nonactin을 혼합하여

Table 1. Compositions and electrochemical characteristics of different membranes doped with varying amounts of nonactin and valinomycin<sup>a</sup>(A) Primary Ion: NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

Membrane No.	Composition <sup>b</sup> (ionophore, mg)	Slope (mV/dec)	Selectivity coefficient ( $\log k^{pot}_{NH_4^+, j}$ ) <sup>c</sup>		Detection limit (mol/l)
			K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	
1	nonactin 2.0	56.3	-0.89	-2.92	7.1 × 10 <sup>-7</sup>
2	nonactin 1.3	56.1	-0.29	-3.00	8.5 × 10 <sup>-7</sup>
	valinomycin 0.7				
3	nonactin 0.7	55.5	0.41	-2.92	1.6 × 10 <sup>-6</sup>
	valinomycin 1.3				
4	valinomycin 2.0	47.0	1.89	-2.68	9.7 × 10 <sup>-6</sup>

(B) Primary ion: K<sup>+</sup>

Membrane No.	Composition <sup>b</sup> (ionophore, mg)	Slope (mV/dec)	Selectivity coefficient ( $\log k^{pot}_{K^+, j}$ ) <sup>c</sup>		Detection limit (mol/l)
			NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	
1	nonactin 2.0	49.0	0.88	-2.11	1.6 × 10 <sup>-6</sup>
2	nonactin 1.3	52.6	0.30	-2.70	9.8 × 10 <sup>-7</sup>
	valinomycin 0.7				
3	nonactin 0.7	54.4	-0.41	-3.27	6.4 × 10 <sup>-7</sup>
	valinomycin 1.3				
4	valinomycin 2.0	55.2	-1.89	-4.33	5.0 × 10 <sup>-7</sup>

<sup>a</sup>Values obtained in 0.05 mol/l Tris-HCl, pH 7.2. <sup>b</sup>Each membrane prepared with 66 mg PVC, 143 μl bis(2-ethylhexyl) adipate and ionophores. <sup>c</sup>Determined by the separate solution method.Table 2. Electrochemical characteristics of the optimized membrane (Mem 7) doped with valinomycin, nonactin and ETH 2120<sup>a</sup>

Primary ion	Slope (mV/dec)	Selectivity coefficient ( $\log k^{pot}_{K^+, j}$ ) <sup>b</sup>			Detection limit (mol/l)
		K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	
K <sup>+</sup>	52.5	0.00	0.27	-0.04	9.8 × 10 <sup>-6</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	54.1	-0.27	0.00	-0.80	8.6 × 10 <sup>-6</sup>
Na <sup>+</sup>	49.1	0.04	0.79	0.00	1.7 × 10 <sup>-5</sup>

<sup>a</sup>Values obtained in 0.05 mol/l Tris-HCl, pH 7.2. <sup>b</sup>Determined by the separate solution method.

이온선택성 막을 제조, 비커 내에서 즉, 용액의 흐름이 없는 상태(static mode)에서 전기적 특성을 조사하였다. 제조한 이온선택성 막의 ionophore 사용량과 함께, 기울기(slope), 선택계수(selectivity coefficient), 감응한계(detection limit)를 Table 1에 나타내었다. Table 1에 나타난 전기화학적 성질 (slope, selectivity, detection limit)은 사용된 ionophore의 종류 및 비율에 관계없이 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 이온(Table 1A) 혹은 K<sup>+</sup> 이온(Table 2A)을 각각 기준 이온으로

하여 계산한 값으로 나타내었다. Mem 1은 nonactin, Mem 4는 valinomycin만을 사용하여, 기존의 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-선택성 및 K<sup>+</sup>-선택성 전극막의 전기화학적 성질을 재현하였다. 반면 Mem 2와 Mem 3은 nonactin과 valinomycin을 동시에 포함시켜 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 이온과 K<sup>+</sup> 이온의 선택성을 동시에 부여하였으며, 사용된 ionophore의 비율에 따라 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 이온과 K<sup>+</sup> 이온의 선택성을 임의로 조절할 수 있음을 Table 1A와 1B로부터 알 수 있다.

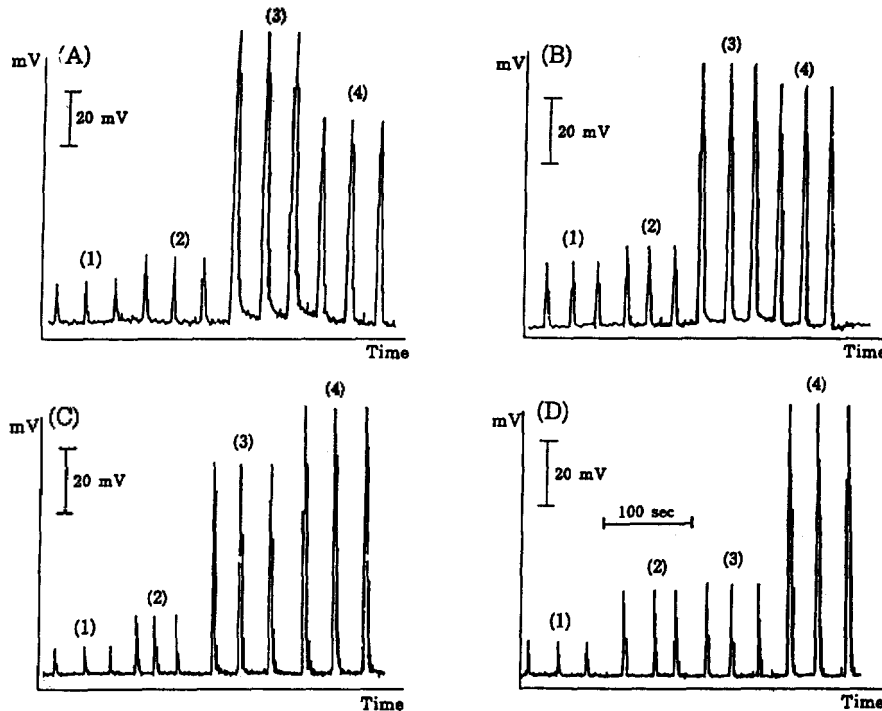


Fig. 2. Potentiometric flow-injection response peaks for (1)  $\text{Ca}^{2+}$ , (2)  $\text{Na}^{+}$ , (3)  $\text{NH}_4^{+}$  and (4)  $\text{K}^{+}$  obtained with ion-selective membrane electrodes doped with (A) 2.0 mg nonactin (Mem 1), (B) 1.3 mg nonactin and 0.7 mg valinomycin (Mem 2), (C) 0.7 mg nonactin and 1.3 mg valinomycin (Mem 3), and (D) 2.0 mg valinomycin (Mem 4). An aliquot (150  $\mu\text{l}$ ) of cation standard solutions (in 0.05 mol/l Tris-HCl, pH 7.2 buffer) was injected into a background electrolyte stream (0.05 mol/l Tris-HCl, pH 7.2; 7.5 ml/min).

Table 1의 조성을 갖는 이온선택성 막이 실제 이온 크로마토그래피의 검출기로써 사용 가능한지를 조사하기 위하여 앞에서 언급한 흐름-주입계(Fig. 1)를 이용하여 막들의 감응성과 선택성을 측정하였다. 각 이온선택성 막전극의 흐름계에서  $10^{-4}$  mol/l의  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{NH}_4^{+}$  및  $\text{K}^{+}$  이온에 대해 보여준 감응도를 Fig. 2에 나타내었다. 이 네 가지 이온은 환경시료 분석시 측정이 요구되는 화학종으로 알려져 있다. Fig. 2로부터 알 수 있듯이, 흐름계에서도 이온선택성 막의  $\text{NH}_4^{+}$  이온과  $\text{K}^{+}$  이온에 대한 선택성이 막의 제조시 사용된 nonactin과 valinomycin의 비율에 따라 변화하였다(Table 1 및 Fig. 2 참조).

Nonactin과 valinomycin을 사용한 시험을 통해 증명된 실험 결과를 더욱 확장하기 위해, 본 연구진은  $\text{Na}^{+}$ -선택성 ionophore인 ETH 2120을 추가하여 다음 단계의 실험을 수행하였다. Fig. 3은 흐름-

주입계에서 이 이온선택성 막전극이 각 이온( $10^{-4}$  M)에 대해 보여준 감응도를 나타낸 것이다. Mem 8은 ETH 2120만을 포함하는 전형적인  $\text{Na}^{+}$ -선택성 막전극이며, Mem 5는 nonactin과 valinomycin 두 종류의 ionophore를 포함하여 앞 실험의 Mem 2와 같은 조성을 갖는다. Mem 6과 7은 nonactin, valinomycin 외에도 ETH 2120을 첨가하였다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 ETH 2120의 양이 증가함에 따라 막전극의  $\text{Na}^{+}$ -선택성은 증가되고 상대적으로  $\text{NH}_4^{+}$ 와  $\text{K}^{+}$  이온에 대한 선택성은 다소 줄어드는 것을 알 수 있었다. 따라서 이온선택성 막전극의 선택성은 사용된 ionophore의 종류와 비율에 따라 임의로 조절될 수 있음을 확인할 수 있다. 본 연구에서 최종적으로 최적화된 Mem 7은 세 가지 이온에 대한 선택성이 가장 비슷한 값을 나타내는 것으로써 이온 크로마토그래피의 검출기로 적합하다고 판단할

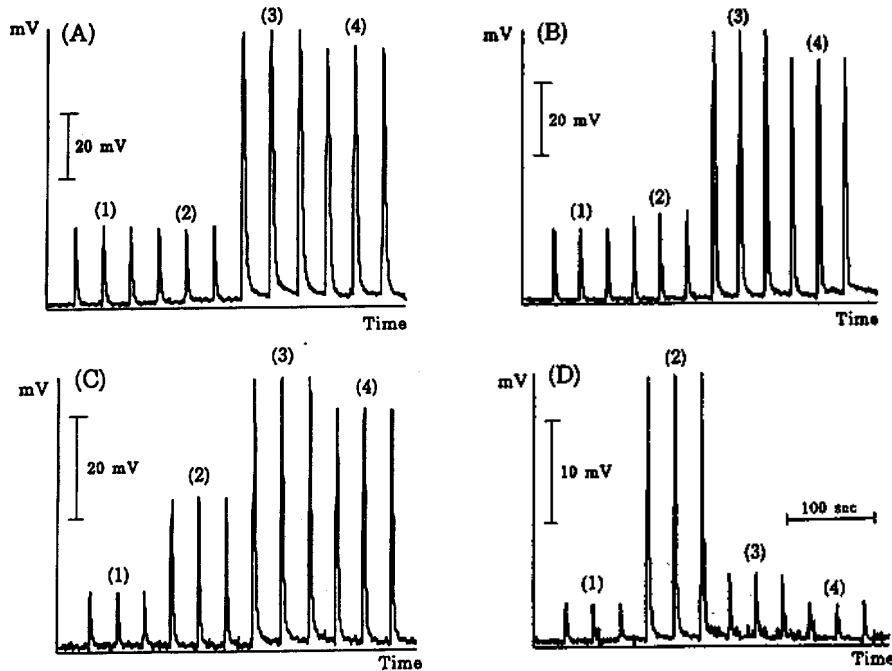


Fig. 3. Potentiometric flow-injection response peaks for (1)  $\text{Ca}^{2+}$ , (2)  $\text{Na}^+$ , (3)  $\text{NH}_4^+$  and (4)  $\text{K}^+$  obtained with ion-selective membrane electrodes doped with (A) 1.3 mg nonactin and 0.7 mg valinomycin (Mem 5), (B) 0.13 mg nonactin, 0.07 mg valinomycin and 2.0 mg ETH 2120 (Mem 6), (C) 0.07 mg nonactin, 0.04 mg valinomycin and 4.0 mg ETH 2120 (Mem 7), and (D) 2.0 mg ETH 2120 (Mem 8). An aliquot ( $150 \mu\text{l}$ ) of cation standard solutions (in 0.05 mol/l Tris-HCl, pH 7.2 buffer) was injected into a background electrolyte stream (0.05 mol/l Tris-HCl, pH 7.2; 7.5 ml/min).

수 있다. Table 2에는 최적화한 Mem 7의 전기화학적 성질을 나타내었다.

이온선택성 막전극을 이온 크로마토그래피의 검출기로서 이용한 연구는 이미 몇몇 연구진에 의해 이루어진 바 있다<sup>6-9</sup>. 특히 Suzuki 연구진은 여러 가지 종류의 기존의 양이온선택성 ionophore를 체계적으로 조사한 후, 선택성이 비교적 떨어지는 tetranactin을 사용한 이온선택성 막전극을 이온 크로마토그래피의 검출기로서 이용하였다<sup>6,9</sup>. 그러나 이 전극막 역시 단일 ionophore만을 사용하였으므로 더 이상 선택성을 조절할 수 없는 약점이 있다. 이에 비하여 본 연구진이 최종적으로 최적화한  $\text{K}^+/\text{NH}_4^+/\text{Na}^+$ -선택성 막전극은 여러 이온들에 대해 비슷한 감응성을 가질뿐만 아니라 그 선택성도 임의로 조절하는 것이 가능하다.

본 연구를 통하여 제작된 다중이온선택성 막전극은 이온 크로마토그래피의 검출기로서의 필수적 조

건인 우수한 감응성과 재현성을 가지고 있다. 또한 감응도가 전극의 표면에 의존하지 않으므로 소형화가 가능하고 첨가하는 ionophore의 양과 비율에 따라 막전극의 선택성을 임의로 조절할 수 있다. 이것은 감응되는 이온들에 대한 선택성을 조절할 수 있다는 의미뿐만 아니라, 또 다른 ionophore를 첨가할 경우 검출하는 양이온의 범위가 확장될 수 있는 가능성이 있다는 것을 의미한다. 이러한 장점을 지닌 다중이온선택성 막전극은 이온 크로마토그래피에 우수한 검출기능을 제공하여 환경, 수질, 생체용액 및 여러 무기, 유기 물질의 분석에 큰 도움을 줄 것으로 사료된다.

본 연구는 92년도 한국과학재단의 목적기초연구비의 지원으로 이루어진 것으로 이에 깊은 감사를 드립니다.

## 인용문헌

1. M. Trojanowicz and M. E. Meyerhoff, *Anal. Chim. Acta.*, **222**, 95 (1989).
2. K. Watanabe, K. Tohad, H. Sugimoto, F. Eitoku, H. Inoue, and K. Suzuki, *J. Chromatogr.*, **222**, 566 (1991).
3. K. Watanabe, K. Tohda, H. Sugimoto, F. Eitoku, H. Inoue, K. Suzuki, and S. Nakamura, *J. Chromatogr.*, **566**, 109 (1991).
4. R. W. Cattrall and I. C. Hamilton, *Ion-Selective Electrode Rev.*, Pergamon Press Ltd., (1984).
5. W. Frenzel, *Analyst*, **113**, 1039 (1988).
6. K. Suzuki, H. Aruga, and T. Shirai, *Anal. Chem.*, **55**, 2011 (1983).
7. W. Simon, E. Pretsch, W. E. Morf, D. Ammann, U. Oesch, and O. Dinten, *Analyst*, **109**, 207 (1984).
8. M. Trojanowicz, E. Pobozy, and M. E. Meyerhoff, *Anal. Chim. Acta.*, **222**, 109 (1989).
9. K. Watanabe, K. Tohda, H. Sugimoto, F. Eitoku, H. Inoue, and K. Suzuki, *J. Chromatogr.*, **566**, 109 (1991).