

이온 크로마토그래피의 일가 양이온 검출기로 적합한 비스-크라운 에테르를 이용한 이온선택성 막전극

李東權 · 李仁鍾 · 金載庸[†] · 張勝鉉[†] · 韓相鉉[‡] · 車櫻權^{‡*}

한림대학교 자연과학대학 화학과

[†]대구대학교 자연과학대학 화학과

[‡]광운대학교 이과대학 화학과

(1994. 4. 19 접수)

Bis-Crown Ether Based Ion-Selective Membrane Electrodes as A Monovalent Cation Detector for Ion Chromatography

Dong Kwon Lee, Ihn Chong Lee, Jae Yong Kim[†], Seung Hyun Chang[†],
Sang Hyun Han[‡], and Geun Sig Cha^{‡*}

Department of Chemistry, Hallym University, Cunchon 200-702, Korea

[†]Department of Chemistry, Taegu University, Kyoungsan 713-714, Korea

[‡]Department of Chemistry, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

(Received April 19, 1994)

이온선택성 막전극의 개발과 응용에 관련된 분야는 지난 20여년간 급속히 성장하였으며, 최근 이온 크로마토그래피의 검출기로서 이온선택성 전극을 이용하고자 하는 연구가 꾸준히 진행되어 왔다¹⁻⁷. 이는 이온선택성 전극의 감응성이 전기전도도 혹은 전류법 검출기와는 달리 전극의 표면적에 의존하지 않으므로 소형화가 용이하며⁸, 분석하고자 하는 이온에 대한 감응성과 재현성이 우수하여 흐름계에서의 검출기로서 각광을 받고 있기 때문이다¹⁰. 최근 큰 연구관심이 되는 이온선택성 막전극은 poly(vinyl chloride)(PVC) 등의 고분자 물질을 지지체로 사용하여 중성운반체(neutral carrier) 유형의 화합물을 이온선택성 전극물질로 사용한다. 이러한 막전극의 특정 이온에 대한 우수한 선택성이 분석에 이용될 때 큰 장점이 된다는 것은 의심할 여지가 없지만, 여러 종류의 이온들을 동시에 검출해야 하는 이온 크로마토그래피의 일반적 검출기로서 사용하는 데는 한계가 있다¹¹.

이러한 한계점을 보완하기 위하여 일본의 Suzuki 연구진은 몇 가지 중성운반체 유형의 양이온 선택성

전극물질을 비교하여, 여러 종류의 양이온들에 대해서 비슷한 감응성을 나타내는 물질을 선택하여 이온 크로마토그래피의 양이온 검출기로서 응용하였다¹⁵. 비교적 선택성이 떨어지는 전극물질과 함께 고분자 막전극의 또 다른 주요성분인 비휘발성 유기용매(plasticizer)를 적절히 선택함으로써 여러 양이온들에 비슷한 감응성을 갖는 막의 개발에 관한 연구가 Trojanowicz⁴에 의해 보고된 바 있다. 최근 Cha 등^{6,7}은 한 가지 전극물질만을 사용하는 대신 여러가지 전극물질을 동시에 사용하여 이온 크로마토그래피의 일반적 검출기로 사용 가능한 다중이온선택성 막의 개발을 시도하였다.

본 연구에서는 새로운 비스-크라운 에테르류(Fig. 1의 화합물 구조 참조)를 이용한 양이온선택성막의 이온 크로마토그래피의 검출기로서의 응용 가능성을 고찰하였다. 이를 위하여 이들 전극막과 기존의 몇 가지 중성운반체 고분자막의 전기화학적 성질을 비교 조사하였으며, 특히 이들 전극막이 리튬을 제외한 일가 양이온에 비슷한 선택성을 나타냄을 알 수 있었다. 따라서 리튬선택성 전극물질을 포함하는 비스-

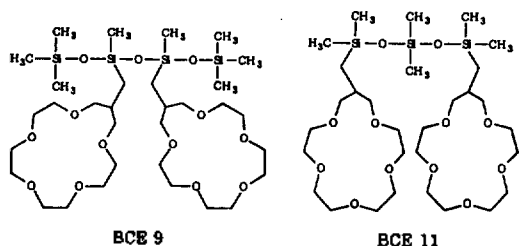


Fig. 1. Structures of bis-crown ethers: (BCE 9) 1,3-bis(trimethylsilyloxy)-1,3-dimethyl-1,3-dipentaoxacyclohexadecamethyl disiloxane; (BCE 11) 1,1,3,3,5,5-hexamethyl-1,5-dipentaoxacyclohexadecamethyl trisiloxane.

크라운 전극막을 제조하여 이온 크로마토그래피의 일가 양이온 검출을 위한 전극막의 개발을 시도하였다.

실 험

시 약. 이온선택성 막 제작에 필요한 PVC(poly(vinyl chloride)), nonactin, ETH 1810(*N,N*-dicyclohexyl-*N',N'*-diisobutyl-*cis*-cyclohexane-1,2-dicarboxamide), benzo-15-crown-5, benzo-18-crown-6, dibenzo-18-crown-6, bis(2-ethylhexyl) adipate (DOA) 및 2-nitrophenyl octyl ether(NPOE)는 Fluka의 제품을 사용하였고, valinomycin은 Sigma사의 제품을 사용하였다. 실옥산 사슬과 크라운 에테르가 연결된 비스-크라운 에테르, 1,3-bis(trimethylsilyloxy)-1,3-dimethyl-1,3-dipentaoxacyclohexadecamethyl disiloxane(BCE 9)과 1,1,3,3,5,5-hexamethyl-1,5-dipentaoxacyclohexadecamethyl trisiloxane(BCE 11)는 Chang 등⁹에 의해 보고된 방법에 의해 합성하였다.

제작된 막의 특성 실험에 사용된 여러가지 표준 및 완충용액을 만드는 데는 특급시약과 탈이온수(저항 $18 M\Omega \cdot cm$; Yamato Millipore WQ 500)를 사용하였다.

이온선택성 막의 제조 및 전위차 측정. 이온선택성 막은 PVC 66 mg, 가소제(DOA 혹은 NPOE) 132 mg 및 이온선택성 전극물질 2 mg을 용매인 tetrahydrofuran(THF) 1 ml에 녹인 후 평평한 유리관에 위에 놓여 있는 직경 22 mm, 높이 약 10 mm의 유

리관에 부어 성형하였다. 이 때 사용된 용매는 대기중에 방치하여 증발시켰다.

제조된 이온선택성 막은 직경 5.5 mm의 원형으로 잘라내어 Phillips 전극체(IS-561; Glasblaserei Möller, Zurich)에 장착하여 작동전극으로 사용하였으며, 외부 기준전극은 Orion double junction Ag/AgCl 전극(Model 90-02)을 사용하였다. 작동전극의 내부 기준용액으로는 0.1 M KCl 용액을 사용하였다. 각 이온의 표준용액을 바탕 전해질(0.05 M tris-HCl, pH 7.2)에 가하여 얻어진 연속적인 전위 데이터(초당 1개)는 자체 제작된 16채널 A/D 변환기를 통해 IBM AT형 컴퓨터로 저장되어 처리된다. 이온선택성 막의 선택계수(selectivity coefficient)는 분리 용액법(separate solution method)¹⁰을 사용하여 구하였다.

흐름계하에서의 실험방법. 실제 이온 크로마토그래피의 양이온 검출 상황을 유사하게 재현하기 위하여 각 이온선택성 막이 장착된 전극체는 large volume wall-jet flow cell^{6,11}을 이용한 흐름-주입제(flow-injection system)의 검출기로서 사용하였다. 완충용액(2 ml/min, 0.05 M tris-HCl, pH 9.0)과 시료용액(1.3 ml/min, 2.0 mM HNO₃)은 multichannel peristaltic pump(Cole-Parmer Instrument Co., No. L-07331-00)를 이용 일정한 속도로 흘러 주어 혼합시켰다. 시료용액(1회 주입량: 0.10 ml)은 시료주입기(Rheodyne rotary sample injection valve, Model 5042)에 의해 완충용액과 혼합된 후 wall-jet flow cell의 이온선택성 전극막의 표면과 접촉하여 특정의 전위값을 나타내게 한다. 전위 데이터(초당 10개)는 A/D 변환기 및 컴퓨터를 이용 수집 저장된다.

결과 및 고찰

이온선택성 전극막은 사용된 전극물질에 의해 가장 큰 영향을 받지만 가소제의 종류에 의해서도 전기화학적 성질이 영향을 받는다. 따라서 본 연구에서는 먼저 비스-크라운 에테르류를 포함한 전극막을 여러 종류의 가소제를 사용하여 조사하였으며, 그 결과 NPOE를 사용한 막이 최적의 감응성을 나타내었다. Table 1에는 이들 비스-크라운 전극막과 이미 알려진 몇 가지 중성운반체 유형 고분자막의

Table 1. Electrochemical characteristics of cation-selective membranes doped with various types of neutral carriers^a

Neutral carrier	Slope (mV/dec)	Selectivity coefficient ($\log k_{K^+,j}^{pot}$)					Detection limit (M)
		Li ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	
Valinomycin	55.4	-4.96	-4.48	-2.01	0.42	-0.49	7.4×10^{-7}
Nonactin	53.2	-4.13	-2.15	0.87	-0.6	-1.77	3.0×10^{-6}
Benzo-15-crown-5	51.1	-3.54	-2.15	-1.62	-0.67	-1.15	3.8×10^{-6}
Benzo-18-crown-6	49.1	-4.85	-2.21	-1.57	-1.01	-1.41	2.5×10^{-6}
Dibenzo-18-crown-6	53.9	-4.86	-2.20	-1.79	-0.79	-0.22	1.5×10^{-6}
BCE 9	53.2	-3.67	-1.26	-0.83	0.41	-0.66	1.4×10^{-6}
BCE 11	52.1	-3.52	-1.07	-0.90	0.27	-0.82	1.7×10^{-6}
BCE 11/ETH 1810 ^b	50.9	-1.13	-0.96	-0.87	0.26	-0.85	2.3×10^{-6}

^aValues calculated with K⁺ as the primary ion. Bis(2-ethylhexyl) adipate used for valinomycin and nonactin, and 2-nitrophenyl octyl ether for the others. ^bPrepared with 2 mg BCE 11 plus 2 mg of ETH 1810.

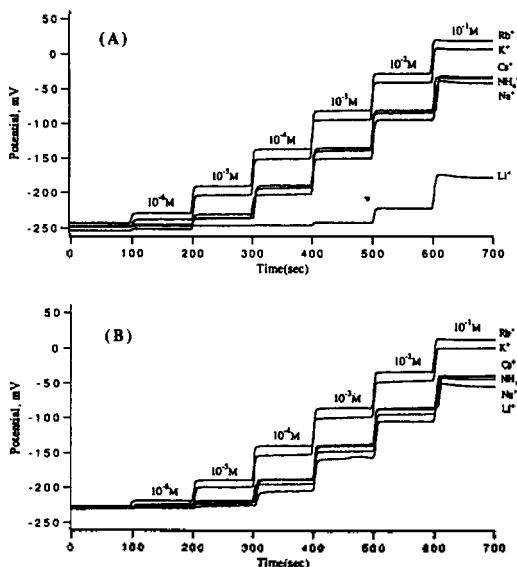


Fig. 2. Potentiometric response of cation-selective membrane electrodes doped with (A) bis-crown ether (BCE 11) and (B) BCE 11 (2 mg) plus ETH 1810 (2 mg).

특성을 비교하였으며, 이들 막의 전기화학적 성질 (slope, selectivity, detection limit)은 사용된 전극 물질의 종류에 관계없이 K⁺ 이온을 기준이온으로 하여 계산한 값으로 나타내었다. Table 1로부터 비스-크라운 에테르류 화합물인 BCE 9 및 BCE 11을 포함한 전극막은 조사된 기존의 이온선택성 막에 비해 더욱 많은 양이온에 대해 비슷한 감응성을 나

타냄을 알 수 있다. 즉 이들 비스-크라운 전극막은 이가 양이온과 Li⁺을 제외한 일가 양이온 Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Rb⁺ 및 Cs⁺ 이온에 대해 매우 유사한 선택성을 보였다.

Suzuki 연구진은 양이온선택성 전극물질은 valinomycin, nonactin, benzo-15-crown-5 및 tetranactin을 비교하여 선택성이 비교적 떨어지는 tetranactin을 사용한 막전극을 일가 양이온 크로마토그래피의 검출기로 응용하였다¹⁵. 그러나 본 연구의 비스-크라운 에테르류는 tetranactin¹에 비해 Na⁺를 포함한 더욱 많은 이온들에 대해 비슷한 감응성을 나타내는 것으로 보인다. Cha 등이 보고한 다중이온선택성 전극막¹⁷은 첨가하는 전극물질의 종류 및 양을 변화시켜 선택성을 임의로 조절할 수 있다는 장점이 있다. 그러나 이들이 보고한 K⁺/NH₄⁺/Na⁺/Ca²⁺-선택성 전극막¹⁷은 네 종류의 전극물질을 필요로 하며, 따라서 전극의 수명 및 선택성이 각각의 전극물질에 크게 의존할 것으로 보인다. 본 연구에서는 비스-크라운 전극막에 한 종류의 전극물질 즉 리튬선택성 물질만을 추가하여 이온 크로마토그래피의 일가 양이온 검출용 전극막의 개발을 도모하였다.

Fig. 2에 비스-크라운 BCE 11을 사용한 막과 BCE 11 및 리튬선택성 ETH 1810을 동시에 사용한 전극막의 일가 양이온에 대한 감응성을 비교하였다. Fig. 2B로부터 BCE 11/ETH 1810 전극막은 리튬을 포함한 모든 일가 양이온에 대해 우수한 감응성을 보여줌을 알 수 있다. BCE 11/ETH 1810 전극막은

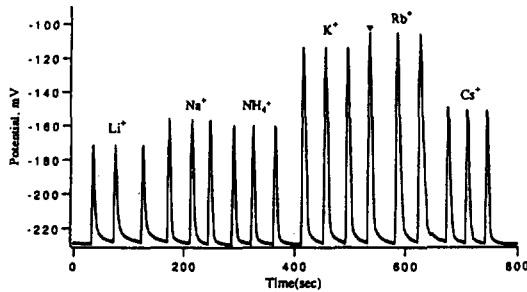


Fig. 3. Potentiometric flow-injection response peaks for monovalent cations ($10^{-3}M$) obtained with the BCE 11/ETH 1810-doped membrane electrode.

수용액에 보관하였을 때 약 40일이 지난 현재 초기의 기울기 및 선택성을 유지하였으며, K^+ 이온을 기준 이온으로 하여 계산한 선택성계수, 기울기 및 검출 한계를 Table 1에 나타내었다.

BCE 11/ETH 1810 전극막이 실제 이온 크로마토그래피의 검출기로서 사용 가능한지를 조사하기 위하여 앞에서 설명한 흐름-주입장치를 이용하여 다음과 같이 실험하였다. 시료용반응액으로는 일가 양이온 크로마토그래피의 용리액으로 보고되어 있는 2.0 mM 질산용액을 사용하였으나, BCE 11/ETH 1810 전극막은 pH 7.0 이상에서 최적의 감응성을 보이므로 시료용반응액 및 주입된 시료는 검출기에 도달하기 전에 완충용액(0.05 M tris-HCl, pH 9.0)과 혼합시켜 최종 pH를 8.3으로 높여주었다. 이 같은 조건하에서 BCE 11/ETH 1810 전극막이 각각의 일가 양이온 $10^{-3}M$ 에 대해 보여준 감응도를 Fig. 3에 나타내었다. 본 연구에서 최적화한 BCE 11/ETH 1810 전극막은 흐름계에서도 모든 일가 양이온에

대해 우수한 감응성을 보임을 알 수 있었으며, 따라서 일가양이온 크로마토그래피의 검출기로 적합하다고 판단할 수 있다.

본 연구는 93년도 한국과학재단의 특정기초연구비의 지원으로 이루어진 것으로 이에 깊은 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. Suzuki, K.; Kruga, H.; Shirai, T. *Anal. Chem.* **1983**, *55*, 2011.
2. Trojanowicz, M.; Meyerhoff, M. E. *Anal. Chim. Acta* **1989**, *222*, 95.
3. Trojanowicz, M.; Pobozy, E.; Meyerhoff, M. E. *Anal. Chim. Acta* **1989**, *222*, 109.
4. Trojanowicz, M. In *Contemporary Electroanalytical Chemistry*; Ivaska, A., Ed.; Plenum Press: New York, U. S. A., 1990; p 255.
5. Watanabe, K.; Tohda, K.; Sugimoto, H.; Eitoku, F.; Inoue, H.; Suzuki, K.; Nakamura, S. *J. Chromatogr.* **1991**, *566*, 109.
6. Park, Y. S.; Cha, M. J.; Han, S. H.; Shin, D. S.; Kim, H. D.; Cha, G. S. *J. Korean Chem. Soc.* **1993**, *37*, 259.
7. Han, S. H.; Lee, K. S.; Cha, G. S.; Liu, D.; Trojanowicz, M. *J. Chromatogr.* **1993**, *648*, 283.
8. Frenzel, W. *Analyst* **1988**, *113*, 1039.
9. Chang, S. H.; Kim, J. Y. *J. Korean Chem. Soc.* **1994**, in press.
10. Rechnitz, G. A.; Kresz, M. R.; Zamochnick, S. B. *Anal. Chem.* **1966**, *38*, 973.
11. Trojanowicz, M.; Frenzel, W. *Fresenius'Z. Anal. Chem.* **1987**, *328*, 653.