

전해커패시터 전해액 중 3차 아민과 4차 암모늄염의 이온쌍 액체크로마토그래피에 의한 분석

정용순 · 장철규 · 이정미 · 이영훈* · 김성호*

충북대학교 자연과학대학 화학과

*삼화전기주식회사 기술연구소

(1997. 2. 14. 접수)

Analysis of Tertiary Amines and Quaternary Ammonium Salts in Electrolyte Solutions of Electrolytic Capacitors by Ion-Pair Liquid Chromatography

Yongsoon Chung, Cheolkyu Chang, Jeongmi Lee, Younghoon Lee*, and Seong Ho Kim*

Department of Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

*Research and Development Laboratory, Samhwa Electric Co., Cheongju 361-270, Korea

(Received Feb. 14, 1997)

요약 : 역상 이온쌍 고성능 액체크로마토그래피에 의해 3차 아민들과 4차 암모늄염들을 분리하고 정량하였다. 시료들은 간접분광광도법에 의해 검출하였다. 검출 시약과 이온쌍 시약으로는 염화벤질트리메틸암모늄(BTMACl)과 도데실황산나트륨(DDSA Na)을 사용하였다. 전해커패시터의 전해액 중에 포함되어 있는 이들 아민과 암모늄염의 분리 및 정량은 메탄올-물(40:60) 용액에 DDSANa를 0.010M, BTMACl을 0.004M 되게 용해시키고 염화암모늄-암모니아 완충용액(0.05M)으로 pH를 8.5 되게 만든 용리액으로 Supelco LC-18이나 μ -Bondapak phenyl 컬럼을 통하여 용리시킴으로써 가능하였다. 전해 커패시터들의 전해액을 분석하여 얻은 분석 값의 4차 암모늄염을 첨가하여 만든 커패시터는 임피던스 0.08~0.13의 성능이 우수한 커패시터가 됨도 발견함으로써 분석이 잘 이루어졌음을 확인하였다.

Abstract : We developed a procedure that can effectively separate and determine tertiary amines and quaternary ammonium salts in some samples with reverse phase ion-pair high performance chromatography, employing indirect spectrophotometric detection method. Detection and ion-pairing reagents used in this study were benzyl trimethylammonium chloride (BTMACl) and sodium dodecyl sulfate(DDSA Na), respectively. Eluting the electrolyte solutions of some commercial electrolytic capacitors with a MeOH(40):water(60) eluent (pH 8.5 adjusted with $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_3$ buffer) containing 0.010M DDSANa and 0.004 M BTMACl through Supelco LC-18 or μ -Bondapak phenyl column, amines and ammonium salts contained in the sample were successfully separated and determined. Varying the composition, especially the content of quaternary ammonium salts, of electrolyte solutions based on this analysis, we could prepare the low impedance(0.08~0.13) electrolytic capacitors with excellent electrical properties and it was a confirmation that the analysis is favorable.

Key words : indirect spectrometric detection, quaternary ammonium salt, electrolytic capacitor

1. 서론

3차 아민과 4차 암모늄염류들은 액체-액체추출법으로 분석하여 왔다.^{1,2} 이 방법이 가장 간편하고 정확한 방법이기 때문이었다. 이들 연구에서도 시료를 정량하는 데 자외선-가시선 분광광도계를 사용하였는데, 시료가 자외선-가시선을 흡광하지 않으므로 스펙트럼을 흡광하는 이온쌍 시약을 수용액에 용해시킬 때 이온쌍이 형성된 것만 유기용매층으로 추출됨으로써 가능하였다.

굴절계나 전도도계를 검출기로 사용하는 액체크로마토그래피는 기준선을 잡기 위한 용매의 손실도 많고, 시간도 많이 소요되어 곤란하다. 2차 아민류를 2-메톡시-2,4-디페닐-3(2H)-퓨판으로 유도체화시켜서 액체크로마토그래피로 용리시키고 형광검출하여 정량한 연구가 있다.¹¹ 이 연구도 3차 아민이나 4차 암모늄염이 유도체로 되지 않기 때문에 이들을 대상으로 연구하지는 못하였고, 또 물질분석에서 유도체화는 여러 단계의 조작과 숙련이 필요하므로 오차를 가져올 수가 있다.

간접분광 광도법은 Freiser³, Kang⁴, 그리고 Parkin⁵ 등의 연구자들에 의해 자외선-가시선 비흡수물질을 액체크로마토그래피로 분리하여 검출하는 데 사용하는 방법이다. 이 방법은 용리액에 자외선-가시선을 흡광할 수 있는 물질을 일정한 농도로 가하여 녹인 다음, 액체크로마토그래피 컬럼을 통하여 이 용리액을 흘려 주어 기록기에 일정한 흡광도가 나타나게 하고, 시료를 주입기에 주입하면 나타나는 시스템 봉우리와 시료 봉우리를 구분하여 정량하는 방법이다.³⁻⁸ 시료에 따라 사용되는 검출 시약은 다르다. 지방족 알코올류, 아민류, 카르복시산류의 정량을 위하여 용리액에 첨가한 검출 시약으로는 1-나프탈렌술폰산염⁶, 메틸렌블루³, *m*-니트로페놀⁴, 벤즈아미드⁵, 볼루엔⁵, 2-에틸-6-이소프로필아닐린⁷, 프탈산염⁸ 등 다양하다.

한편, 전해 커패시터에는 전해액으로 γ -부티르락톤 또는 에틸렌글리콜에 여러 가지 유기 염류를 녹여서 전압특성에 맞는 것으로 만들어 전자제품에 사용한다. 전자제품이 고급화되고 다양화될수록 다양하고 특성이 우수한 커패시터가 요구되고 있다. 전해 커패시터의 전압과 전류특성을 나타내는 유기염류로서 프탈산염, 말레산염, 벤조산염 등과 함께 최근에 와서 3차 아

민류와 4차 암모늄염들을 γ -부티르락톤에 용해하여 조합할 때 우수한 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다. 따라서 보다 성능이 나은 전해 커패시터의 개발을 위하여는 3차 아민류와 4차 암모늄염을 정확하게 분석할 수 있는 방법의 개발이 필요하다. 전해 커패시터에는 1980년대 3차 아민이 사용되다가 이온 전달 특성이 좋지 않은 등의 단점이 발견되어 1990년대부터 4차 암모늄염이 γ -부티르락톤(GBL)에 첨가되어 사용되고 있다.^{9,10}

본 연구에서는 전자제품에 사용되는 전해 커패시터의 전해액 중 3차 아민류와 4차 알킬암모늄염을 이온쌍 액체크로마토그래피법으로 용리저동을 관찰하고, 최적 조건에서 분리한 다음 분석하는 분석법 개발에 목적을 두었다. 이들이 자외선-가시선을 흡광하지 않으므로 간접분광광도법으로 이들을 정량하기 위한 방법의 개발을 시도하였다.

2. 실험

2.1. 측정 기기

본 연구에서 이온쌍 액체크로마토그래피로 3차 아민과 4차 암모늄염을 분리하고 간접분광광도법으로 정량하기 위하여 사용한 고성능 액체크로마토그래프(HPLC)는 Waters Associates사 M206으로서 M510 펌프, U6K 주입기, M441 자외선-가시선 검출기, M749 기록기, 그리고 자동 온도조절장치(TCS)가 부착된 기기이다. 용리액의 수소이온 농도를 조절하기 위해 pH 측정에 사용한 pH 미터는 캄카메트 M5894였다. 시료의 분리에는 Supelco LC-18과 μ -Bondapak CN 및 μ -Bondapak phenyl 컬럼을 사용하였다. 용리액의 흐름 속도는 실험 중 항상 1.0mL/min.으로 하였다.

2.2. 시약

시료로 선택한 3차 아민과 4차 암모늄염은 트리에틸아민(TEA), 트리프로필아민(TPrA), 염화테트라메틸암모늄(TMACl), 염화테트라에틸암모늄(TEACl), 염화테트라프로필암모늄(TPrACl), 염화트리에틸메틸암모늄(TEMACl) 등이었고, 이들의 분리를 위하여 용리액에 첨가한 최적의 음이온성 이온쌍 시약은 도데실술폰산나트륨염(DDSANa)이고, 양이온성 이온쌍

시약이면서 검출 시약으로 주로 사용한 것은 염화벤질 트리메틸암모늄(BTMACl)이었다. 이들은 Aldrich Chemical Co.의 특급시약을 더 이상 정제하지 않고 사용하였다. DDSANa와 BTMACl 이외의 이온쌍 시약과 염류들은 Aldrich 또는 Tokyo Kasai Chemical Co.의 1급 또는 특급 시약을 더 이상 정제하지 않고 사용하였다. 이 실험에 사용한 메탄올(MeOH)과 아세트 니트릴(MeCN)은 Aldrich Chemical Co.의 HPLC용이었다. 이 실험에서 물은 Buchi Fontavapor 모델 210 증류수기로 1차 증류한 것을 Millipore사 Milli-Q 초순수 제조장치를 통과시킨 것이었다.

2.3. 실험방법

TMACl, TEMACl, TEACl, TEA 등의 시료를 2차 증류수에 0.010~0.050M 되게 준비한다. 이 시료 용액을 각각의 용리거동 관찰에 사용하였다.

용리액은 MeOH-물(10:90~60:40) 용액에 DDSANa를 $7.5 \times 10^{-3}M \sim 0.020M$, BTMACl을 0.001M~0.004M, 그리고 NH_4Cl , NaOAc, 또는 $ClCH_2COOH$ 를 0.050M 되게 녹이고, pH를 2.0~8.5의 어느 pH값이 되도록 진한 염산 또는 진한 암모니아수를 가한 용액이었다. 이 용리액들은 초음파 진동기로 15분간 진동시켜 1차 기포를 제거하고 세공 크기 $0.45 \mu m$ 의 유기용매 거름막이 설치된 거름장치로 걸러서 용해되어 있는 공기를 제거한 다음 용리액으로 사용하였다. 다음 식 (1)에 의해 용리거동의 설명에 사용한 용량인자(k')를 계산하였다.

$$k' = (t_r - t_0) / t_0 \quad (1)$$

식 (1)에서 t_r 은 컬럼내에서 시료의 머무름 시간이고 t_0 는 용매가 머무는 시간이다.

용리액을 유속 1.0mL/min으로 관을 통해 흘려 주면서 일정 흡광도가 되어 기준선이 안정화될 때 시료를 10~30 μ L씩 주입하여 나타나는 봉우리까지의 시간 (t_r , min.)으로부터 k' 값을 측정하고, 이 값들에 의해 시료들의 최적 분리조건을 결정하였다. 또한, 시료 농도 변화에 따른 봉우리의 넓이로부터 검량선을 작성하였다. 간접분광광도법에서 나타나는 시스템 봉우리(system peak)는 시료용액을 주입하여 얻은 크로마토그램과 용매, 이온쌍 시약을 별도로 주입하여 얻은 크로마토그램을 비교함으로써 확인하였다.

하루의 실험이 끝난 후에는 MeOH-물(90:10) 용액을 세척액으로 흐름속도를 0.8mL로 하여 3~4시간 흘려 주어 컬럼내에 있는 이온쌍 시약을 제거하여 주었다.

2.4. 전해 커패시터 전해액 중 3차 아민과 4차 암모늄염의 분석

전해 커패시터 전해액의 분석으로는 최근에 생산되어 성능이 우수한 것으로 판명되는 낮은 임피던스의 전해 커패시터를 구입하여 이 커패시터의 전해액 중 3차 아민과 4차 암모늄염의 어느 것이 포함되어 있는지를 "2.3"의 실험방법에서 발견한 최적 분리조건에서 분석하였다. 그렇게 하기 위하여 이들을 각 품종별로 10~20개를 분해하고 압착기로 압착하여 전해액을 추출하고 내용물 중 대상 물질이 퍼센트 단위로 포함되어 있기 때문에 20~50배 희석하는 과정이 필요하였다. 본 실험에서 분석한 전해 커패시터는 일본의 니치콘(N)사와 켈이콘(C)사 제품들인데, 니치콘사 제품의 특성과 분석 결과만을 나타낸 것은 켈이콘사 제품들에서도 비슷한 결과를 얻었기 때문이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 컬럼의 준비

MeOH-물(40:60) 용액에 BTMACl을 0.004M 되게, DDSANa를 $7.5 \times 10^{-3}M$ 로부터 0.020M까지 변화시키면서 또한 pH를 8.5로 고정된 용액을 용리액으로 흘려 주어 이온쌍 시약들과 컬럼 충전물 사이에 평형이 이루어진 다음 흘러 나오는 모양을 작성한 프른탈크로마토그램이 Fig. 1이다. 용리액 중 DDSANa의 농도가 물을 때 다음 식 (2)에 나타낸 3가지 화학종, BTMACl, DDSANa, DDSA-BTMA가 각각 흡착되면서 비교적 충전제에 대한 흡착성이 작은 이온쌍을 형성하지 않은 $BTMA^+$ 가 먼저 용리되고 DDSA-BTMA 화학종이 뒤에 용리됨을 알 수 있다. 그러나 용리액 중 DDSANa의 농도가 진할 경우는 식 (2)의 반응이 정방향으로 진행하여 $BTMA^+$ 가 DDSA와 전부 이온쌍을 형성하여 용리된다. 즉, 용리액 중 DDSANa의 농도가 낮을 때, 예를 들어 $7.5 \times 10^{-3}M$ DDSANa일 때 BTMACl의 관류점은 9분이고 DDSA-BTMA 화학종의 관류점은 110분이며, 0.020M에서는 DDSA-BTMA 화학종의 관류점(48분)만이 나타난다. 시료의 분석은 관류점이 나

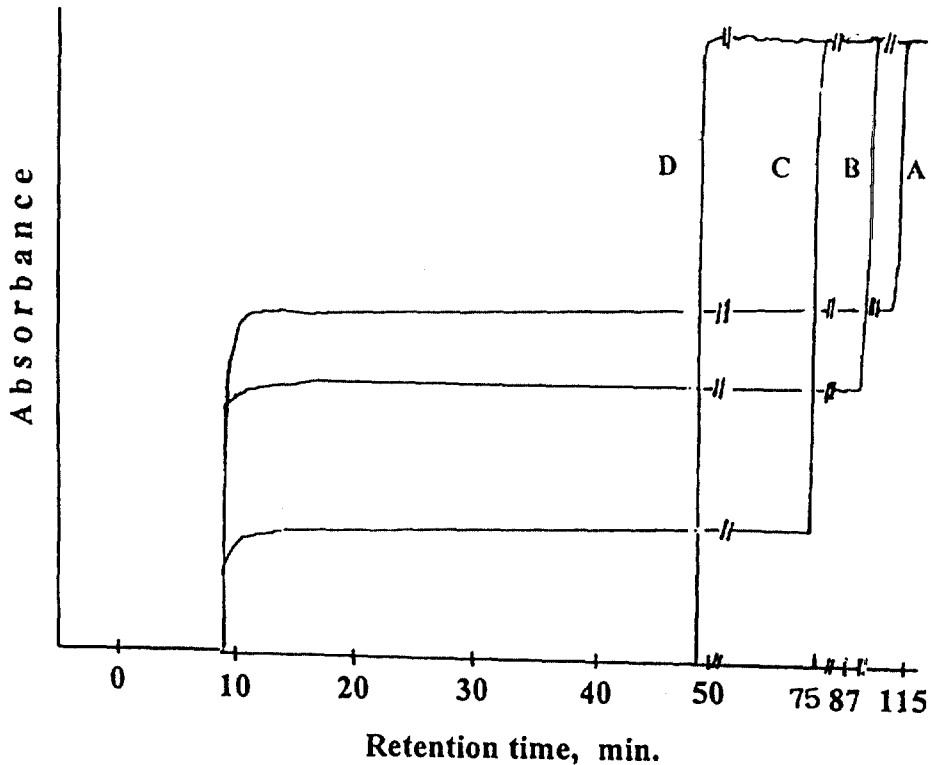


Fig. 1. Frontal chromatograms of 0.004M benzyl trimethylammonium chloride in MeOH-water(40:60, pH 8.5) solution containing $7.5 \times 10^{-3}M$ (A), 0.010 M(B), 0.015M(C), and 0.020M(D) DDSANa on Supelco LC-18.

타난 다음 30분을 지나서 기준선에 잡음이 없을 때 시작하였다.



3.2. 메탄올(MeOH)의 농도

MeOH-물(40:60~60:40) 용액에 도데실설포산나트

륨(DDSANa)을 0.010M, BTMACl을 0.004M 되게 녹이고 이것을 이동상으로 유속을 1.0mL/min로 흘려 주면서 시료를 용리시켜 크로마토그램을 얻고 봉우리로부터 계산한 용량인자(k')값들을 Table 1에 나타내었다. 역상 액체크로마토그래피에서는 어느 경우나 용리액 중의 유기용매 농도가 증가되면 k' 값은 감소한다.^{11,12} 이 실험값을 얻으면서 시료 분리의 최적 조건을 받

Table 1. Effect of MeOH percentage(v/v) on the k' by using 0.010M DDSANa and 0.004M BTMACl(pH 8.5) solution as mobile phase at 25°C

Amine and ammonium salt	MeOH, %		
	40	50	60
TMACl	11.5	8.25	6.25
TEMACl	12.0	9.25	6.50
TEACl	12.5	9.75	6.50
TEA	15.5	11.5	7.14
TPrACl	32.50	23.00	8.0
TPrA	42.00	24.00	11.0

견하고저 하였다. 고정상이 무극성이기 때문에 시료 중에 알킬기의 탄소수가 많을수록 큰 k' 값을 나타낸다는 것을 알 수 있다. 용리액의 어느 조건이거나 k' 값의 크기 순서는 다음과 같았다.

TMACI < TEMACI < TEACI < TEA < TPrACI < TPrA

3.3. pH 효과

MeOH-물(50:50) 용액 (pH 5.5와 8.5)을 용리액으로 0.005M TEACI와 0.005M TEA의 혼합시료를 분리할 때의 분리 크로마토그램을 Fig. 2에 나타내었다. 이 크로마토그램에서 두 물질의 분리도(R_s)는 pH 5.5에서 0.78, pH 8.5에서는 1.05로서 pH 8.5에서의 분리도가 좋다(Fig. 2의 A와 B). 그러므로 용리액 중 MeOH 농도를 40%로 하고 다른 조건을 그대로 하였을 때는 완전 분리가 되었다(Fig. 2(C)).

아래 Table 2에서는 용리액 중 이온쌍 시약으로 DDSANa 대신 헵탄설폰산나트륨(HpSANA)을 사용하면서 pH 효과를 살펴본 것이다. DDSANa를 사용하지 않고 HpSANA를 사용한 이유는 이 용리액 조건 (MeOH:H₂O(10:90))에서 DDSANa를 사용하면 너무 t_r 이 크고 취급한 시료들의 k' 값은 DDSANa가 용

리액에 첨가되었을 때보다 HpSANA가 첨가되었을 때 모두 작으나 pH의 영향을 설명하는 경향성은 같기 때문이었다. Table 2에는 0.010M HpSANA와 0.004M BTMACI을 포함하는 메탄올-물(10:90) 용액의 pH가 2.20, 5.5 및 8.5일 때의 시료들의 k' 값을 비교하였다. 4차 암모늄염들의 k' 값들은 pH 변화에 대하여 변화가 없지만 3차 아민인 TEA는 pH 증가에 대하여 큰 증가를 보인다. 이것은 TEA가 염기성에서 하전을 띠지 않기 때문에 무극성 고정상에서 흡착이 증가되기 때문이다. pH 2.2에서는 모든 TEA가 트리에틸암모늄 이온으로 되므로 k' 값은 더욱 감소한다. 그러므로 TEA와 TEACI은 pH 2.2나 5.5에서는 분리되지 않으나 pH 8.5에서는 완전 분리할 수 있다(Fig. 2(C)).

3.4. 컬럼 종류와 용량인자

Supelco LC-18과 μ -Bondapak CN, μ -Bondapak phenyl 컬럼에 대한 시료들의 k' 값을 측정하여 서로 비교하였다. Table 3에서 볼 수 있는 바와 같이 CN < phenyl < LC-18 컬럼 순서로 k' 값이 크기는 증가하고, R_s 값은 CN < LC-18 \approx phenyl로서 LC-18과 phenyl 컬럼에서 비슷한 값을 나타내었다.

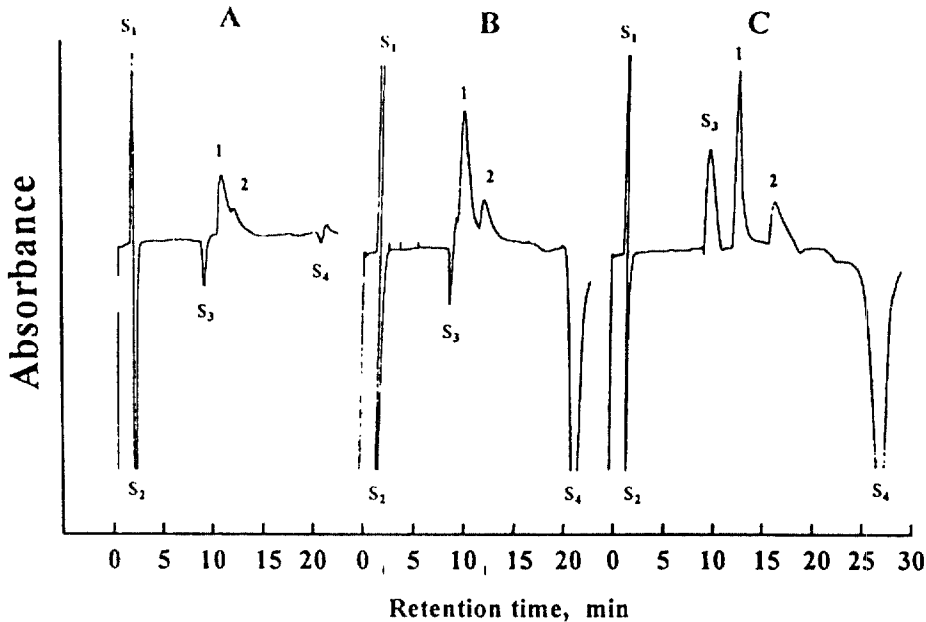


Fig. 2. Chromatograms of TEACI(1) and TEA(2) on the Supelco LC-18 column by elution with 0.010M DDSANa and 0.004M BTMACI in MeOH-water(50:50, pH 5.50(A), 50:50, pH 8.50(B), and 40:60, pH 8.50(C)) as mobile phase. ^aS₁~S₄: system peaks, Column: the same as in Fig. 1.

Table 2. Effect of pH on the k' of TEA and quaternary ammonium chlorides for Supelco LC-18 column by elution with MeOH-water(10:90) containing 0.010 M sodium 1-heptane sulfonate(1-HpSANA) and 0.004 M BTMACl as mobile phase at 25°C.

Sample	pH		
	2.20	5.50	8.50
TMACl	3.75	3.75	3.75
TEMACl	5.27	5.24	5.25
TEACl	5.67	5.60	5.63
TEA	3.70	6.50	12.50

Table 3. Capacity factors of samples on three kinds of columns by elution with MeOH-water(40:60) solution(pH 5) containing 0.010M DDSANa and 0.004M BTMACl.

Amine and Ammonium salts	Column		
	Supelco LC-18	μ -Bondapak CN	μ -Bondapak phenyl
TMACl	11.25	2.75	5.83
TEMACl	12.00	3.00	7.50
TEACl	12.25	3.25	8.06
TEA	15.60	3.25	10.28

3.5. 이온쌍 시약의 농도 변화 효과

Fig. 2에서 볼 수 있는 바와 같이 간접분광광도법에 서 나타나는 시스템 봉우리(system peaks), 즉 본 연구에서는 시료를 용해시킨 물, 용리액 중의 MeOH, 이온쌍 시약, 검출시약인 BTMACl, 완충용액 성분들의 봉우리가 시스템 봉우리(system peak)로 나타나는데, 이 연구에서 사용한 이온쌍 시약 DDSANa의 봉우리는 발견할 수 없었다. 그외 물, MeOH, BTMACl, 그리고 완충용액 성분의 봉우리는 확인할 수 있었다. Fig. 2에서 S_1 과 S_2 는 용매, S_3 는 완충용액 성분(NH_4^+), S_4 는 BTMACl에 의한 봉우리이다. 간접분광광도법에서의 단점이라고 하면 시스템 봉우리에 의한 방해라고 할 수 있는데, 이 연구에서는 시스템 봉우리에 의한 방해를 제거할 수 있었다.

DDSANa를 이온쌍 시약으로, BTMACl을 검출시약으로 사용하였을 때의 또 하나의 잇점은 본 실험의 크로마토그램에서 네번째 시스템의 봉우리(system peak, S_4) 이전에 용리되는 시료들의 봉우리가 (+)로 나타난다(Fig. 2, 4, 5). 이와 같은 현상은 DDSANa는 탄소의 수가 12개인 탄화수소의 황산나트륨염이므로

고정상에 강하게 흡착됨으로써 하나의 양이온 교환수 지로서 작용하기 때문에 비교적 소수성이 큰 양이온인 $BTMA^+$ 가 늦게 용출되는 것이다.

이온쌍 시약의 농도 변화 효과를 설명하기 위해 DDSANa의 농도를 0.010M로 일정하게 하고 BTMACl의 농도를 0.001M로부터 0.004M까지 변화시키면서 시료들의 k' 값을 측정하여 그 변화 현상을 그래프로 그린 것이 Fig. 3이다. BTMACl의 농도가 증가함에 따라 시료들의 k' 값은 감소하였다. 이것은 고정상인 octadecylsilane 위에 DDSANa가 흡착하여 (+)이온교환수지 형태로 된 다음 양이온성 시료(TMCl, TEMCl, 그리고 TEACl)와 중성 시료(TEA와 TPrA)가 흡착된다. 그리고 이동상 중의 양이온성 화학종인 $BTMA^+$ 의 농도가 증가하면 양이온성 시료는 $BTMA^+$ 에 의한 양이온교환반응이 더 잘 일어나고 중성 시료는 증가된 BTMACl에 의하여 분배교환이 더 잘 일어나기 때문이다. 다른 조건은 위와 같이 하고 BTMACl 대신 1-나프탈렌설포산나트륨염(1-NSANa)을 검출시약으로 가했을 때는 시료 봉우리가 50분까지 나타나지 않았다.

한편, BTMACl의 농도를 0.004M로 일정하게 하고

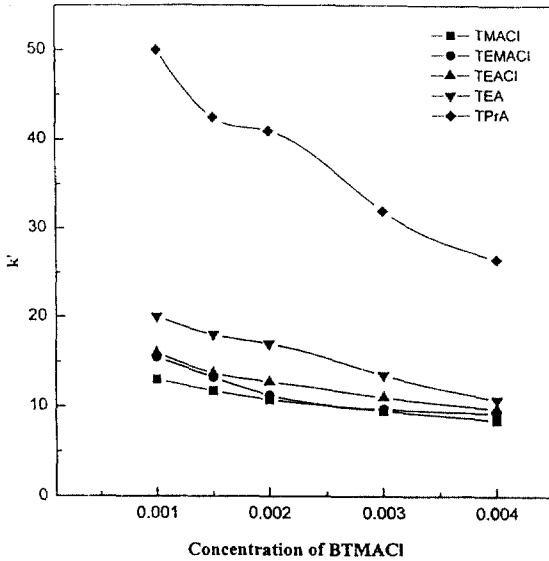


Fig. 3. Effect of the BTMACl concentration on the k' of the tertiary amines and quaternary ammonium salts for the LC-18 column by elution with MeOH-water(50:50, pH 8.50) solution containing 0.010M DDSANa and BTMACl as mobile phase.

DDSANa의 농도를 $7.5 \times 10^{-3}M$ 로부터 0.020M까지 증가시키면서 아민과 암모늄염들의 k' 값을 측정하였을 때 k' 값의 크기 변화가 없었다. 용리액 중 DDSANa의 농도가 크건 작건 컬럼내에서 정지상에 흡착되어 있는 양은 같기 때문으로 생각된다. Fig. 1의 프론탈크로마토그램에서 DDSANa의 농도가 진행되면 DDSA-BTMA 이온쌍이 용출되는 관류점이 작아지는 현상으로도 알 수 있다.

3.6. 시료들의 분리와 전해 커패시터 전해액 중 아민과 암모늄 염 분석

본 실험에서 시료들의 용리 순서는 $TMACl < (TEMACl = TEACl) < TEA < TPrACl < TPrA$ 으로 단지 TEMACl과 TEACl만을 분리할 수 없었다. 전해 커패시터의 전해액에 사용되는 시료인 앞의 4개 시료 중 분리되는 3개 시료를 분리한 크로마토그램이 Fig. 4이다.

시료들의 용량인자에 대한 용리액의 pH, 용리액 중 이온쌍 시약과 검출 시약의 농도, 그리고 컬럼의 종류의 영향을 살펴본 위의 실험 결과로부터 선택한 시료 정량의 최적 조건은 컬럼으로 Supelco LC-18을 사용할 때 용리액으로 MeOH-물(40:60) 용액에 DDSANa

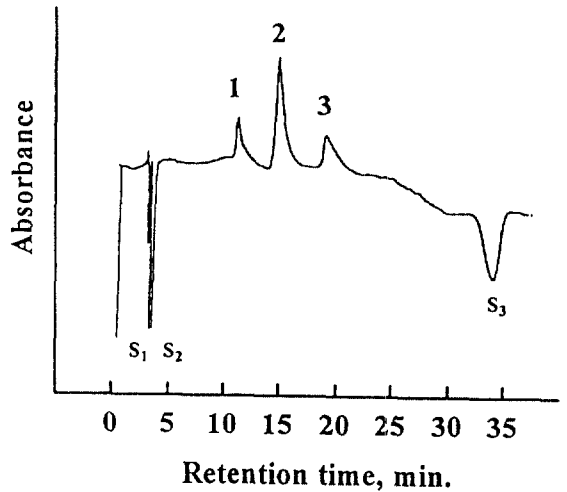


Fig. 4. Separation chromatogram of TMACl(1), TEMACl(2), and TEA(3) on the μ -Bondapak phenyl column. *Mobile phase: the same as in Fig. 2, injected quantities: 0.010M 20 μ L respectively, 1:TMACl, 2:TEMACl, 3:TEA, S₁~S₃: system peaks

를 0.010M, BTMACl은 0.004M, 그리고 NH₄Cl은 0.350M 되게 용해시키고 c-NH₄OH를 가해 pH를 8.50으로 만든 용액이었다. 이러한 조건을 사용하여 일본 니치콘사의 몇 가지 전해 커패시터를 분석하고 그와 같이 전해액을 조합하여 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

여러 종류의 커패시터를 분석하고 그 특성을 조사하였으며, 분석한 결과와 같이 전해액을 조합하여 Table 4에 나타낸 A와 B의 두 커패시터와 같은 좋은 특성을 나타내었음은 커패시터의 분석이 잘 되었음을 알 수 있었다. 커패시터 A에는 Table 4에 나타낸 γ -부티르락톤에 용해시킨 TEMACl 이외에 p-니트로벤조산, 말레산 및 프탈산이 일정 함량으로 용해되어 있는 것이고, B는 γ -부티르락톤에 TMACl 이외에 프탈산과 p-니트로벤조산을 일정 함량으로 용해시킨 것이었다. Fig. 5는 분석 결과의 크로마토그램이다.

4. 결론

간접분광광도법 검출과 이온쌍 역상 액체크로마토 그래피에 의한 분리로 3차 아민과 4차 암모늄염 분석의 최적 조건을 발견하여 전해 커패시터의 전해액 중 이들을 분석한 결과를 요약하면 다음과 같다.

Table 4. Analysis results of quarternary ammonium salt in electrolyte of two kinds of electrolytic capacitors made by Japanese Nichicon company and their physical characteristics

Type	Denoted	Quaternary ammonium salt(%)	pH of the electrolyte	Sparking voltage, (V)	Specific resistance, $\Omega \cdot \text{cm}(30^\circ\text{C})$	100 kHz impedance
25V,	470 μF A	TEMACI(9.0)	5.8	50	76	0.06
50V,	220 μF B	TMACI(12.5)	5.8	70	94	0.08

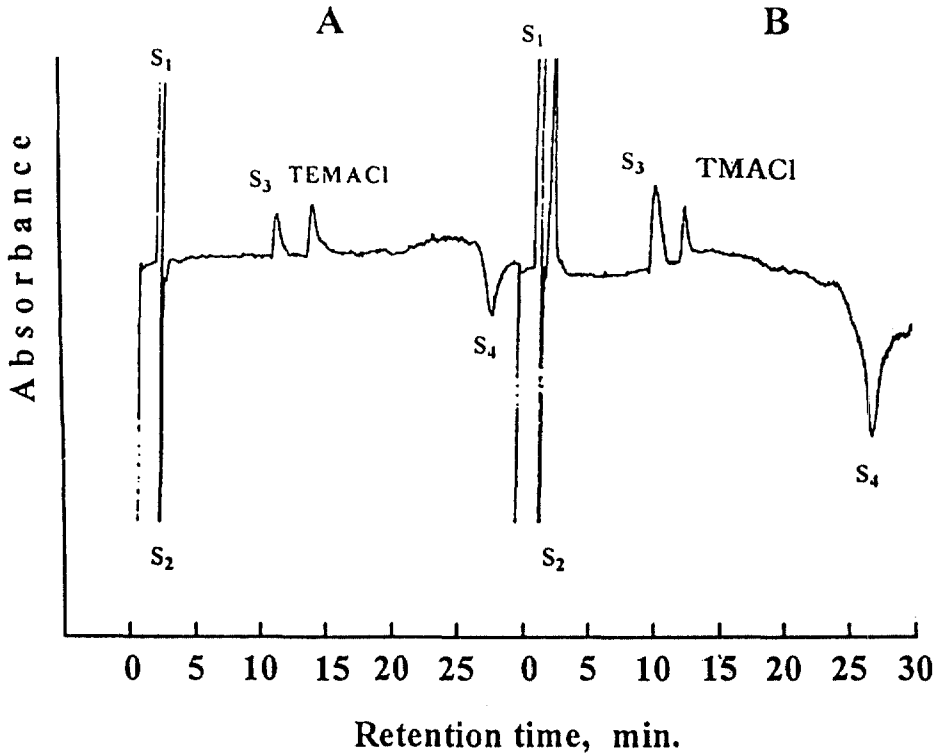
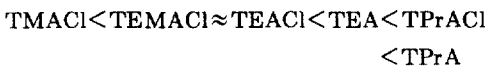


Fig. 5. Chromatograms of TEMACI(A) and TMACI(B) in electrolyte solution diluted by 20 times of 2 kinds of capacitors made by Japanese Nichicon Co.* *Column and mobile phase: the same as in Fig. 2.

- 3차 아민과 4차 암모늄염 분석의 최적 용리액 조건은 MeOH-물(40:60) 용액에 DDSANa는 0.010M, BTMACI은 0.004M 되게 용해시킨 용액의 pH를 8.5로 만든 것이었다. 이 때 컬럼은 Supelco LC-18 또는 μ -Bondapak phenyl 컬럼 모두 가능하다.
- 위 "1"의 최적 조건에서 3차 아민과 4차 암모늄염들의 분리 가능한 것들은 다음과 같다.
- 용리액 중 BTMACI의 농도가 증가함에 따라 시료들의 k'값들은 감소하였으나, DDSANa의 농도 변화는 k'값에 영향을 주지 않았다. 그러므로 본 실험에서 시료들의 용리 메커니즘은 이온교환 및 분배비에 의하여 설명된다.
- 이상의 분석 결과를 토대로 전해액을 조합하여 커패시터를 만들고 특성을 조사한 결과는 다음과 같다: 사용 온도: $-55 \sim +125^\circ\text{C}$, 비저항: $100 \sim 140 \Omega \cdot \text{cm}(30^\circ\text{C})$, 25V 470 μF (10 \times 20)에서 100kHz의 임피던스 0.06. 그러므로 본 연구에서 사용한 분석방법은



합리적이라고 생각한다.

감사의 글

본 연구는 충북대학교 국책대학의 1996년도 학연산 협동연구과제(과제번호 96-16)로 삼화전기주식회사와 공동으로 수행하였습니다. 국책대학과 삼화전기주식회사에 감사드립니다.

참고문헌

1. S. Motomizu, *Proceedings of the Third Korea-Japan Joint Symposium on Anal. Chem.*, 1~8. The Korean Soc. of Anal. Sci., Ed., 1989.
2. K. Yamamoto and S. Motomizu, *Talanta*, **36**(5), 561~565(1989).
3. T. Gnanasambandan and H. Freiser, *Anal. Chem.*, **54**, 1282-1285(1982).
4. S. S. Lee, S. W. Kang, and Y. J. Moon, *Anal. Sci. & Tech.*, **4**(1), 33-40(1991).
5. J. E. Parkin, *J. Chromatogr.*, **287**, 457~461(1984).
6. Y. Chung and K. Lee, *J. Korean. Chem. Soc.*, **39**(12), 918-924(1995).
7. J. J. Stranahan and S. N. Deming, *Anal. Chem.*, **54**, 1540-1546(1982).
8. H. Small and T. E. Miller, Jr., *Anal. Chem.*, **54**, 462-469(1982).
9. 横山豊, *Tetraalkylammonium halide의 合成法, 日本特許, 昭和 63-119214*.
10. 横山豊, 浜口裕一, 辻達紀, *Tetraalkylammonium halide의 合成法, 日本特許, 昭和 63-80516*.
11. H. Nakamura, K. Taakagi, Z. Tamura, H. Yoda, and Y. Yamamoto, *Anal. Chem.*, **56**, 919-922(1984).
12. Y. Chung, T. H. Lee, Y. J. Moon, and D. W. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **33**(1), 70-79(1989).