

## 함침액막에서 막전위가 아미노산의 이동속도에 미치는 영향

강승문·우인성\*·강안수

명지대학교 공과대학 화학공학과

\*삼영전자공업(주) 삼성연구소

(1989년 5월 17일 접수, 1989년 8월 10일 채택)

### Effect of the Membrane Potential on the Flux of Amino Acid through the Supported Liquid Membrane

Seung-Moon Kang, In-Sung Woo\*, and An-Soo Kang

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Myong Ji Univ., Seoul 120-728, Korea

\*Samsung Research Institute, Samyoung Electronics Co., Ltd., Seongnam 461-162, Korea

(Received 17 May 1989; accepted 10 August 1989)

#### 요 약

유전상수가 다른 여러 유기용매에 음이온교환체인 Aliquat 336을 용해하여 다공성 고체 지지막에 함침시켜 액막을 제조하였다. 이 액막을 이용하여 아미노산과 첨가 전해질이 역방향 이동시 각 용매에서 첨가 전해질의 종류와 농도변화에 따른 막전위와 아미노산의 이동속도와의 관계를 조사하였다.

실험결과 함침유기액막에서 막전위는 유기용매의 유전상수가 작을수록 작아져서 아미노산의 flux는 반대로 증가하였다. 첨가 전해질이온의 선택투과계수 서열이 클수록 막전위가 작아져서 아미노산의 flux가 증가하였고 한계농도 이상에서는 첨가 전해질의 농도가 커짐에 따라 막전위가 증가하여 아미노산의 flux는 감소하였다.

**Abstract**—The relationship between membrane potential and flux of amino acid has been analyzed for the counter-transport system of amino acid coupled to the various concentration of added electrolytes through the supported liquid membrane. The liquid membrane contained Aliquat 336 as liquid anion exchanger in various solvents with different dielectric constants.

For the supported organic liquid membrane, solvents with lower dielectric constants was favored so that flux of amino acid was increased against it. The membrane potential decreased with increasing potentiometric selectivity sequence of added electrolytes; however, the flux of amino acid increased. Above the detection limit the membrane potential increased with increasing concentration of added electrolytes; however, the flux of amino acid decreased.

#### 1. 서 론

기능성 액막에 의한 유기 및 무기 이온의 분리농축 기술은 생체막에서 일어나는 물질전달기구를 인공적으로 모방한 방법으로 최근 그 연구개발의 중요성이 인식되고 있다. 특히 액막에 의한 물질의 분리방법은 그 원

리와 공정이 간단하고 분리시간이 빠른 효율적인 공정으로서 폐수처리, 금속이온 및 유기물질의 분리 등 여러 분야에서 응용되고 있다[1].

막을 통하여 이온성 용질을 투과시킬 때 이용되는 운반체는 대부분 이온교환체로서 결합자리(site)가 고정된 고체 이온교환체(solid ion exchanger)와 결합자

리가 이동 가능한 액체 이온교환체(liquid ion exchanger)로 구분될 수 있다[2]. 더욱 세분하면 회합된 정도나 해리된 정도에 의해 구분할 수 있다. 액체 이온교환체는 유전상수가 큰 용매나 강산과 강알칼리 수용액에서 dissociate mobile site로, 유전상수가 작은 용매에서는 associate mobile site로 존재한다. 음이온교환체는 탄소고리가 긴 알킬그룹을 가진 1급, 2급, 3급 아민류와 4급 암모늄염, 양이온교환체는 붕산염과 인산염 등이 사용된다. 그리고 액체이온교환체는 특정이온과 선택적으로 작용하는 성질을 이용한 이온선택성 전극 즉, membrane electrode와 생체막(biological membrane)에서 인지질에 용해하는 운반체의 model로 사용된다. 액체음이온교환체인 Aliquat 336을 이용한 연구는 유화액막을 이용하여 인산이온의 촉진확산을 연구한 Trove 등[3]과 과염소산이온, 질산이온 및 염소화이온의 이온선택성전극에 대한 연구 등이 있다[4].

막전위(membrane potential)는 액막 내에서 이온성 용질의 확산 속도차와 용질의 분배 및 선택적 투과에 의하여 발생하므로 액막 내의 운반체와 용매, 수용액상의 이온성 용질, 외부전기력에 의한 운반체의 재분포 및 계면의 성질 등의 영향을 받게 된다. 액체 이온교환체에서 이온의 막전위와 flux 등에 대한 이론은 Sandblom 등[5, 6]이 전류가 흐르는 경우와 흐르지 않는 경우 및 이온화된 정도로 나누어 분석하였다. Kimizuka와 Kaibara[7]는 고체 지지막에 운반체로 octadecylamine을 함침시켜 염소화이온과 수산기이온이 역방향이동시 이동속도에 미치는 전위차의 영향을 검토하였고, 전보[8]에서는 아미노산과 첨가전해질의 역방향이동계에서 확산-전위계수를 정의하였고, 막용매를 톨루엔으로 고정하여 아미노산과 첨가전해질의 종류 및 농도변화에 따른 아미노산의 물질전달 속도를 막전위와 연관시켰다.

Bi-ionic potential에 대한 연구는 Kimizuka 등[7, 9]이  $\text{CaCl}_2$  수용액에서 여러 운반체를 이용하여 막전위와 선택투과계수(potentiometric selectivity coefficient)를 비교하였다. 선택투과계수는 투과하는 두 이온의 수화에너지 크기와 반대이고 액막 내의 운반체(감응물질)와 용매의 구조, 종류 및 농도에 따라 차이가 생긴다. 이 계수는 두 이온의 이동도(mobility)와 분배계수에 관계되며 막전위를 취급하는 이온선택성전극과 전기화학에서 주로 이용된다[4]

목적물질의 추출과 밀접한 관계를 갖는 이온선택성전극(ion-selective electrode)에 대한 연구로 Jyo 등

[10]은 Aliquat 336과 crystal violet 등을 여러 유기용매에 용해시켜 음이온의 종류와 농도변화에 따른 막전위를 측정하여 막전위와 이온선택성의 관계를 연구하였고, Coetzee와 Freiser[11]는 Aliquat 336s를 1-데카놀에 용해시켜 음이온의 종류와 농도변화에 따른 막전위를 측정하고 선행적인 농도범위를 측정하여 이온선택성전극에 응용하고자 하였고 아미노산전극에 대하여 선택성을 측정하였다.

본 연구에서는 운반체로 액체이온교환체인 Aliquat 336을 여러 유기용매에 용해하여 고체막에 함침시켜 유기액막상을 제조한 다음 수용액상의 아미노산과 첨가전해질을 역방향이동시켰다. 첨가전해질의 종류 및 농도를 변화시킬 때 유전상수가 다른 유기(막)용매를 사용함으로써 막전위를 변화시키고 이 막전위의 변화가 아미노산의 이동속도에 미치는 영향을 밝히고자 하였다. 즉 전보와의 차이점은 아미노산을 Try로 고정시키고 수화에너지차가 큰 첨가전해질을 사용하였고 전보에서 막용매로 사용한 톨루엔 이외에 유전상수가 다른 여러 유기용매를 사용함으로써 막전위를 크게 변화시켜 막전위의 영향을 규명하고자 하였다.

## 2. 이론적 배경

### 2-1. 아미노산의 이동속도

아미노산 음이온( $A^-$  또는  $i=1$ )과 첨가전해질( $X^-$  또는  $i=2$ )은 음이온교환체인 운반체와 착화합물을 형성하여 액막을 통하여 서로 반대방향으로 Fig. 1과 같이 이동한다. 여기서 첨가전해질은 질산기, 과염소산기, 과망간산기 및 할로젠족 음이온이고 액막을 이루는 유기용매는 톨루엔, 1, 1, 1-트리클로로에탄, 트리클로

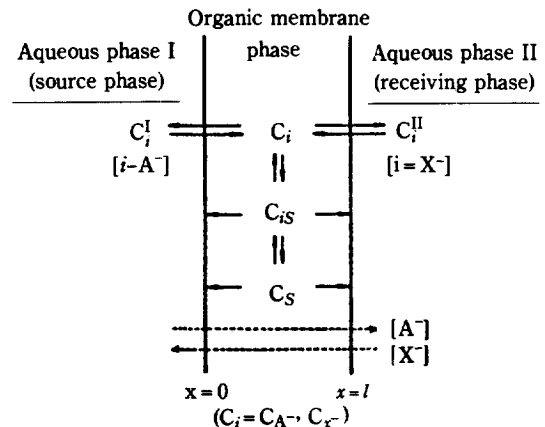


Fig. 1. The counter-transport mechanism.

로메탄, 1-데카놀, 디클로로메탄 및 1,2-디클로로에탄이다.

의사정상상태에서 수용액 I 상과 II 상의 각 이온이 반대방향으로 이동하는 역방향이동계에서 액막의 막전위는 작은 농도범위에서 일정하고 액막과 수용액의 계면에서 운반체와 각 이온 사이의 화학반응은 매우 빠르기 때문에 물질이동속도는 확산속도에 의하여 지배된다는 가정하에서 Nernst-Planck 식과 각 성분의 연속방정식에서 막전위를 고려하여 유도된 아미노산의 전체 flux는 다음과 같다[8].

$$\begin{aligned} j_{i,t} &= j_i + j_{i,s} \\ &= \frac{D_i k_{p1}}{lE} (C_i^I e^{-L} - C_i^{II}) \\ &\quad + \frac{D_{i,s} k_{p1}}{l} \left( \frac{e^{-L}}{E^2} \right) [K_i \bar{C}_s \cdot (1 + K_i k_{p2} \bar{C}_s)] (C_i^I - C_i^{II}) \\ &\quad + \frac{D_{i,s} k_{p1}}{l} \left( \frac{e^{-L}}{E^2} \right) [K_i \bar{C}_s \cdot K_i k_{p2} \bar{C}_s] (C_i^{II} - C_i^I) \quad (1) \end{aligned}$$

$$\text{단, } \bar{C}_i = \frac{C_i^I + C_i^{II}}{2}$$

여기서  $C_i^I$ 와  $C_i^{II}$ 는 수용액 I 상과 II 상에서  $i=1, 2$ 의 농도,  $\bar{C}_s$ 는 액막에서 운반체의 평균농도,  $D_i$ 와  $D_{i,s}$ 는 아미노산 음이온과 복합체의 확산계수,  $j_{i,t}$ 는 아미노산 음이온의 전체 flux,  $k_{p1}$ 과  $k_{p2}$ 는  $i=1, 2$ 의 분배계수 및  $K_i$ 는 아미노산 음이온의 평형상수이다.  $e^{-L}/E^2$ 은 막전위가 아미노산의 flux에 영향을 미치는 확산-전위계수로 정의되었고,  $L=zAl$ ,  $A=F(-E_M)/RT$  및  $E=(1-e^{-L})/L$ 이다. 그리고  $E_M$ 은 막전위(membrane potential),  $z$ 는 이온가 및  $F$ 는 Faraday 상수이다. 아미노산의 flux에 관한 식 (1)을 살펴보면 단순확산에 의한 첫번째 항을 무시한다면 막전위의 영향을 나타내는 확산-전위계수항과 농도차에 의한 촉진 확산항으로 대별할 수 있다.

## 2-2. 막전위

막전위( $E_M$ )가 아미노산의 flux에 미치는 영향을 알기 위하여 확산-전위계수의 계산은 필수적이므로 막전위의 이론적 예측이나 측정은 필요하다.

액막전극에서 전위차계에 나타나는 기전력(cell potential)은 염다리(salt bridge)를 이용하면 액간전위(liquid junction potential)가 무시될 수 있으므로 막전위는 막을 투과하는 이온의 이동도(mobility) 즉, 확산속도차에 의한 확산전위와 분배평형에 관계되는 Donnan 막전위로 나타낼 수 있다[12, 13].

액체음이온교환체를 포함한 액막에서 투과하는 용질의 이온가(ionic charge)가 같은 여러 이온이 존재할 때 Goldman 식에서 양이온의 이동도를 0으로 놓을 수 있으므로 막전위는 Eisenman 등에 의하여 각 성분의 이동도와 분배계수를 이용하여 나타낼 수 있고[5, 7, 9] 선택투과계수를 이용하여 상 I을 기준으로 Nicolsky 식으로 나타낼 수 있다[4].

$$E_M = E_i^0 + \frac{RT}{2.303z_i F} \ln \frac{(a_i^I + \sum_{j \neq i} K_{ij}^{pot} a_j^I)}{(a_i^{II} + \sum_{j \neq i} K_{ij}^{pot} a_j^{II})} \quad (2)$$

여기서  $E^0$ 는 표준전위(standard potential),  $K_{ij}^{pot}$ 는 방해이온  $j$ 에 대한 주이온  $i$ 의 선택투과계수 및  $a_i$ 는 이온  $i$ 의 활동도이다.

## 3. 실험장치 및 방법

### 3-1. 실험장치 및 방법

함침형 액막 permeation cell 및 장치는 Fig. 2와 같이 부피가 150 cm<sup>3</sup> 정도의 원통형 플라스크 유리 제품으로 두 플라스크 사이에 함침형 액막을 끼워 넣고 크래프로 고정하여 cell을 조립한 다음 아미노산의 이동속도 실험을 교반속도 250 rpm, 25°C에서 실험하였다[8]. 막전위는 1-3 wt%의 한천과 3 mol KCl으로 염다리를 제조하여 칼로멜전극(Fisher Co., E-6A)과 연결하여 cell의 양쪽에 삽입하여 전위차계로 측정하였다.

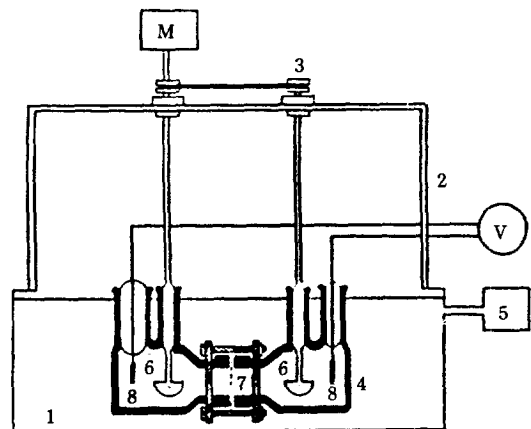


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

- |                                    |                    |
|------------------------------------|--------------------|
| 1. Thermostatic vessel             | 2. Acryl supporter |
| 3. Pulley                          | 4. Permeation cell |
| 5. Constant temperature circulator |                    |
| 6. Stirrer                         | 7. Membrane        |
| 8. Calomel electrode               |                    |

다. 아미노산의 농도는 자외선분광기를, 첨가전해질의 농도는 이온선택성 전극을 이용하여 측정하였다. 그 외 용매 중 운반체의 확산계수는 격막 셀 방법을 이용하였고 평형상수와 분배계수도 측정하였다[8]. 선택투과계수는 혼합용액법(mixed solution method)에 의하여 방해이온의 농도를 일정하게 유지한 다음 주이온의 농도를  $10^{-1}$ - $10^{-6}$  N 까지 변화시켜 측정하였다[4, 17].

### 3-2. 실험재료

운반체는 Aliquat 336( $\text{CH}_3\text{N}[(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]_3\text{Cl}$ , trioctylmethylammoniumchloride, Aldrich Co.)의 염소이온을 제 2이온(첨가전해질)으로 치환하여 Aliquat 336s를 제조하여 사용하였다. 액막을 이루는 유기용매는 운반체는 잘 용해하나 물에는 거의 불용성인 톨루엔(Tedia Co., 99%), 1, 1, 1-트리클로로에탄(Junsei Co., 95%), 트리클로로메탄(Tedia Co., 95%), 1-데카놀(BDH Chemicals Ltd., 98%), 디클로로메탄(Junsei Co., 95%), 1, 2-디클로로에탄(Tedia Co., 99%)을 선택하였다. 제 1이온으로는 필수 아미노산인 tryptophan(Merck Co., 98.5%)을 택하였고 아미노산이 음이온 상태로 존재하도록 KOH(Nakarai Co., 99%) 수용액에 용해하여 사용하였다. 제 2이온으로는  $\text{KNO}_3$ (Hayashi Co., 99%),  $\text{KF}$ (Junsei Co., 99%),  $\text{KMnO}_4$ (Hanawa Co., 99.3%) 및  $\text{KClO}_4$ (Junsei Co., 99%) 등 강전해질로 수화에너지차가 있는 용질을 택하였다. 액막을 지지해 주는 다공성 고체막(Millipore Co., Fluoropore, FGLP-04700)의 재질은 공극률 70%, pore size 0.2  $\mu\text{m}$ 인 PTEE 막을 사용하였다.

## 4. 실험결과 및 고찰

### 4-1. 용매의 유전상수의 영향

유기용매의 유전상수와 막전위의 관계를 비교하기 위하여 유기용매의 유전상수( $\epsilon$ )에 대한 막전위( $E_M$ )를 Fig. 3에 나타내었다. 실험은 양 수용액을 모두 0.01 N KOH 수용액으로 pH를 조절하고 수용액 I 상에 1 mmol tryptophan(이하 Try), 수용액 II 상에 0.01 N  $\text{KNO}_3$ 를 용해시켰고 유기액막상은 1 mmol Aliquat 336s를 유기용매에 용해하였다. 유기용매는 유전상수가 다른 톨루엔( $\epsilon=2.379$ ), 1-데카놀( $\epsilon=8.1$ ), 디클로로메탄( $\epsilon=9.08$ ) 및 1, 2-디클로로에탄( $\epsilon=9.2$ ) 등을 사용하였다. 여기에서 유기용매의 유전상

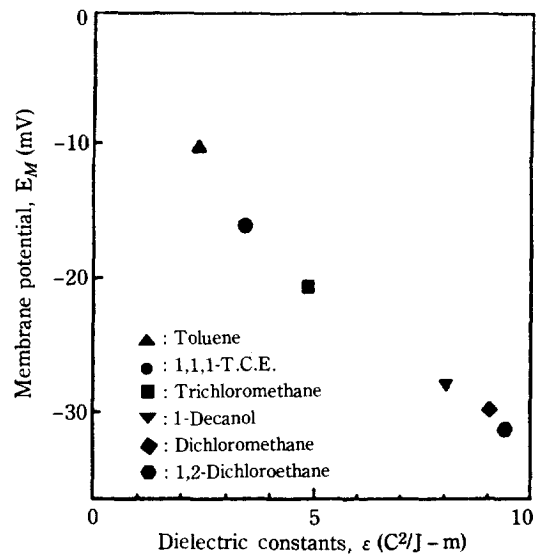


Fig. 3. Effect of dielectric constants of membrane solvents on membrane potentials.

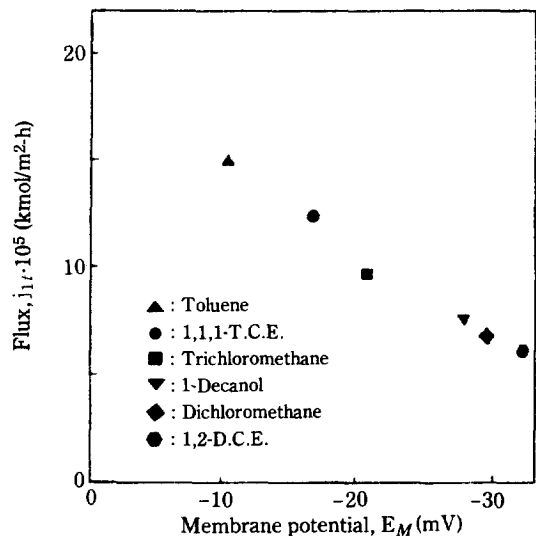


Fig. 4. Effect of membrane potential on tryptophan flux.

수가 커짐에 따라 막전위는 음의 부호로 커지는 것을 알 수 있다. 이것은 Poisson-Boltzmann 식[12]에서 유전상수가 커질수록 막전위는 커지게 되고 막전위의 부호가 음으로 나타나는 것은 본 실험에서 운반체가 음이온교환체로 식 (2)의 이온가,  $z_i$ 가 -1이기 때문이다.

Fig. 4는 Fig. 3과 같은 조건에서 막전위가 아미노산

Table 1. Measured equilibrium constant, partition coefficient and diffusivity

Physical Property Solvent	Equil. Const.		Partition Coeff.		Diffusivity $D_{12} \cdot 10^9 \text{m}^2/\text{s}$
	$K_1$	$K_2$	$k_{p1} \cdot 10^4$	$k_{p2} \cdot 10^4$	
Toluene	22000	1800	1.84	1.54	1.026
Trichloromethane	26450	2769	1.65	1.36	9.173
n-Decanol	30140	3670	1.37	1.08	0.382

1: Try, 2:  $\text{NO}_3^-$ 

(Try)의 flux에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 여기에서 Try의 flux는 막전위가 커짐에 따라 즉, 유전상수가 커짐에 따라 식 (1)과 같이 감소하는 것을 알 수 있었다. 예를 들면 막용매가 1-데카놀의 경우 톨루엔보다 막전위에 의한 확산-전위계수,  $e^{-L/E^2}$ 에서 약 6% flux가 감소한다. 그러나, Fig. 4에서 flux가 그 이상 감소한 것은 Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 용매의 유전상수가 커짐에 따라 평형상수 값은 증가하나 분배계수와 확산계수가 감소하기 때문이다. 특히 확산계수는 2.7배나 감소하였다.

#### 4-2. 첨가전해질 종류 및 농도의 영향

아미노산의 이동속도를 크게 하기 위하여  $\text{ClO}_4^-$  이온,  $\text{MnO}_4^-$  이온,  $\text{NO}_3^-$  이온 및 할로젠화 음이온( $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{F}^-$ ) 등의 첨가전해질 농도를 0.005 N에서 0.1 N 까지 변화시키고 유기용매로 1-데카놀, 트리클로로메탄 및 톨루엔 등을 사용하여 Try와 첨가전해질이 역방향이동시 첨가전해질의 종류와 농도 및 유기용매

종류에 따른 아미노산의 이동속도와 막전위의 관계를 검토하였다. 첨가전해질의 종류에 따른 아미노산의 flux를 알아보기 위하여 막전위와 Try의 flux를 나타낸 것이 Fig. 5이다. 실험은 수용액 I 상에 0.01 N KOH와 1mmol Try를, 수용액 II 상에 0.01 N KOH와 첨가전해질을 용해시켰고 운반체는 1mmol Aliquat 336을 트리클로로메탄에 용해시켜 실험하였다. 이 때 Try의 이동속도는 첨가전해질의 수화에너지의 크기와 반대 순서인  $\text{ClO}_4^- > \text{MnO}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{F}^-$ 이었다. 이것은 Smith 등[14]에 의하여 측정된 수용액에서 수화에너지의 크기와 일치하고 있다. 그리고 첨가전해질의 수화에너지가 큰 경우 복합체의 표면전하밀도가 커져서 유전상수가 작은 유기용매(본 실험에서는 모두 <20) 내에서는 이온 사이에 정전기 에너지가 커지기 때문에 유기용액상으로 이동하기 어렵다[15]. 이것은 유기용매로 톨루엔을 사용한 연구결과[8]나 bi-ionic potential과 이온선택성전극에서, 선택투과계수의 크기를 비교한 선택투과계수서열(selectivity sequence)과 일치하고 있다[4, 16]. 즉, 선택투과계수가 큰 피크린산염, 계면활성제 및 요오드산염 등은 아미노산의 flux를 크게 증가시킬 수 있다.

Fig. 6은 유기용매로 1-데카놀, 트리클로로메탄 및 톨루엔 등을 사용하여 아미노산과 첨가전해질을 역방향 이동시킬 때 첨가전해질의 농도변화에 따른 막전위의 관계를 나타낸 것이다. 여기에서 실험은 식 (2)에 의하여 계산한 값이다. 실험은 양 수용액이 모두 0.01 N KOH 수용액으로, 수용액 I 상에 1mmol Try를, 수용액 II 상에 첨가전해질( $\text{KNO}_3$ )의 농도를 0.005 N에서 0.1 N 까지 변화시켰다. 유기용매로 톨루엔을 사용한 경우 막전위는 첨가전해질의 농도가 0.03 N 까지 거의 일정한 막전위를 유지하다가 그 이상의 농도에서는 농도가 커질수록 식 (2)에서 알 수 있는 바와 같이 거의 선형적으로 막전위가 증가하는 것을 알 수 있다. 용매가 트리클로로메탄과 1-데카놀인 경우도 같은 경향으로 막전위가 증가하였다. 여기서 곡선의 양쪽 끝에서 접선을, 그리고 이 접선이 만나는 점을 이온선택성 전

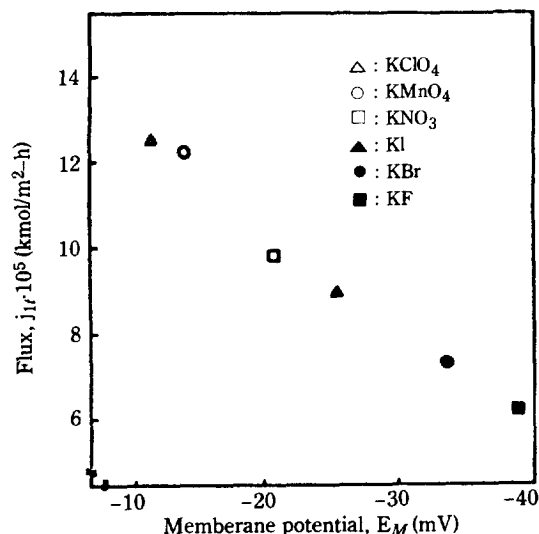


Fig. 5. Flux of tryptophan vs. membrane potential.

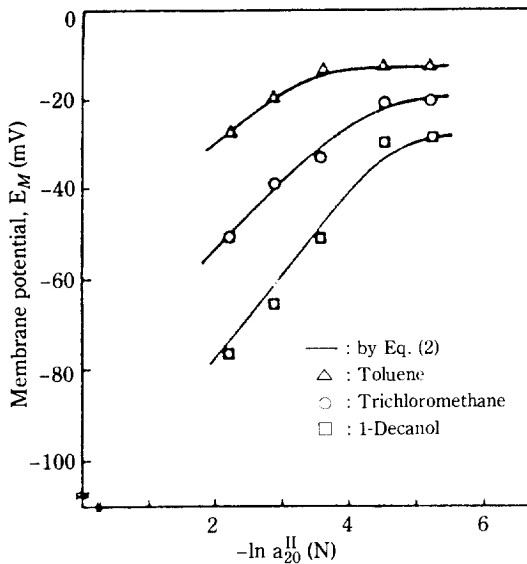


Fig. 6. Effect of initial activity of potassium nitrate on membrane potential in various solvents.

Table 2. Potentiometric selective coefficients,  $KNO_{3,j}^{pot}$  by fixed interference method

Solvent Interferents	1-Decanol	Trichloromethane	Toluene
OH <sup>-</sup>	0.107	0.125	0.146
Try	0.776	0.783	0.79

극에서 한계측정농도(detection limit)라고 하며, 이 농도 이상에서는 막전위와 첨가전해질의 농도가 식 (2)와 같이 선형관계가 성립하나 이 농도 이하에서는 막전위의 변화가 거의 없이 일정하다. 그리고 용매의 유전상수가 클수록 한계측정농도가 낮아지는 것을 알 수 있다. 즉, 1-데카놀의 경우 가장 낮은 농도까지 측정할 수 있다. 이것은 운반체로 이온화합체(ion-associate)를 이용한 Hulanicki 등[18]의 연구결과와 일치하고 있다. 즉, Table 1과 같이 용매의 유전상수는 이온화합체의 분배계수, 평형상수 등과 밀접한 관계를 갖는다 [2, 4]. 본 실험계에서는 첨가전해질( $NO_3^-$ )의 초기농도가 Try의 농도보다 훨씬 크기 때문에 막전위의 계산은 식 (2)를 이용하여 질산이온과 상 II를 기준으로 하였고[11, 17] 이 때 사용된 각 용매에서의 선택투과계수는 Table 2와 같다. 선택투과계수는 방해이온의 농도 변화에 따라 약간 증가하였으나 본 연구에서는 평균값을 이용하였다. 여기에서 데카놀을 용매로 사용한

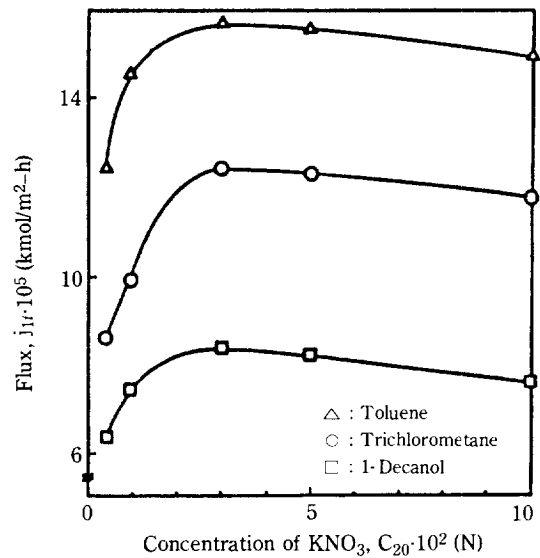


Fig. 7. Effect of potassium nitrate concentrations on tryptophan flux.

경우 Try에 대한 질산이온의 선택투과계수 0.776은 문헌값[11] 0.79와 거의 일치하였다. 이 때 활동도계수는 Kielland[19]와 문헌값[4, 14]을 이용하였다.

Fig. 7은 Fig. 6과 같은 실험조건에서 첨가전해질의 농도변화에 따른 Try의 이동속도를 나타낸 것이다. 여기에서 Try의 flux는 용매의 유전상수가 작을수록 증가하였고 질산이온의 농도가 커짐에 따라 flux가 급격히 증가하여 톨루엔의 경우 0.03 N 부근에서 최대가 된 후 점점 감소하였다. Flux가 최대가 되는 질산이온의 농도는 Fig. 6에서 한계측정농도와 거의 일치하고 있다. 한계측정농도 이하에서 flux가 증가하는 이유는 막전위의 영향보다는 농도차의 영향이 크기 때문이고 이 농도 이상에서는 막전위와 농도차가 반대로 작용하기 때문이다. 즉, Fig. 6에서 알 수 있는 바와 같이 이 농도 이하에서는 막전위는 최소값으로 거의 일정한데 이 농도이상에서는 첨가전해질의 농도가 커짐에 따라 막전위는 계속 증가하여 확산-전위계수가 감소하고 질산이온의 평형상수( $K_2$ )도 질산이온의 농도 증가에 따라 감소하기 때문이다.

#### 4-3. 아미노산 농도의 영향

Fig. 8은 Try의 초기 농도변화에 따른 막전위의 변화를 나타낸 것이다. 실험은 운반체로 Fig. 7과 같은 조건에서 수용액 I 상의 Try의 농도를 0.2 mmol에서 3 mmol로 변화시켰고, 수용액 II 상의  $KNO_3$  농도를

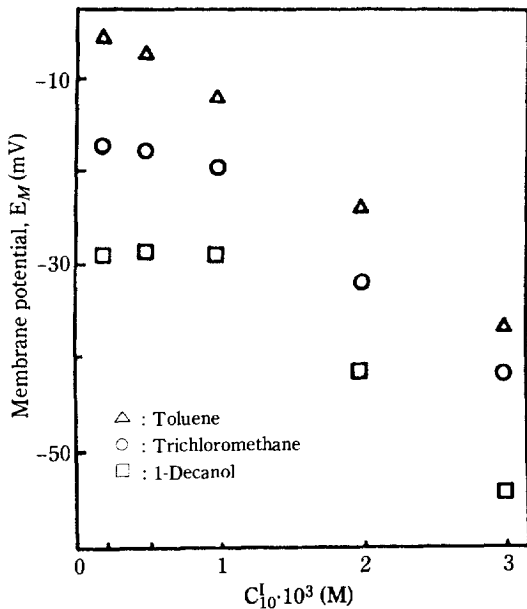


Fig. 8. Effect of initial concentration of tryptophan on membrane potential in various solvents.

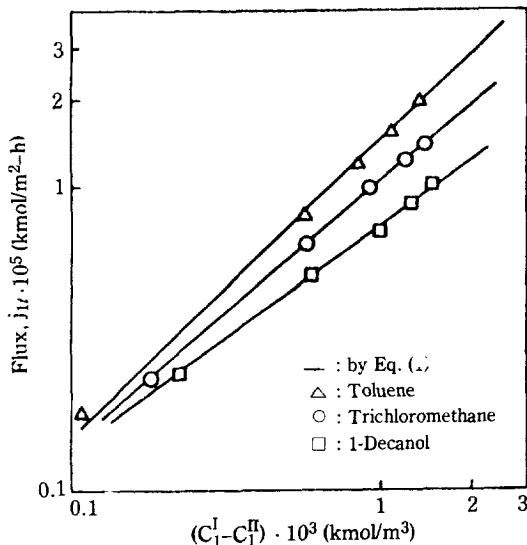


Fig. 9. Comparison of tryptophan flux between theoretical and experimental results in various membrane solvents.

0.01N 로 고정하여 실험하였다. 여기에서 Try 의 초기 농도가 커짐에 따라 1mmol 까지 막전위가 서서히 증가 또는 거의 일정하다가 1mmol 이상에서는 거의 선형적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 그러나 막전위

에 아미노산의 농도가 미치는 영향은 첨가전해질 농도의 영향보다 작았다. 용매에 의한 영향은 첨가전해질의 경우와 동일하였다. 이 경우 식 (2)에 적용할 수 없는 것은 질산이온의 활동도가 Try 보다 10배 정도 크고 4-2절에서 언급한 바와 같이 질산이온에 대한 Try 의 선택투과계수가 1보다 커지기 때문이다.

Fig. 9는 Try 과 질산이온이 역방향이동시 세 가지 유기용매에서 Try 의 농도차에 따른 flux 값을 Table 1의 물성치와 막전위 값을 이용하여 이론식 (1)에서 계산한 값과 비교한 것이다. 여기서 Try 의 flux 는 유기용매에 관계없이 농도차가 증가함에 따라 커지는 것을 알 수 있다. 이것은 이론식 (1)의 둘째항, 즉 추진확산항이 커지므로 Try 의 flux 는 증가한다. 그리고 유기용매로 톨루엔을 사용한 경우가 트리클로로메탄이나 1-데카놀을 사용한 경우보다 Try 의 flux 가 큰 것은 4-1절과 Fig. 6에서 언급한 바와 같이 유전상수가 작은 경우 막전위가 작으므로 이론식 (1)에서 확산-전위계수가 커지기 때문에 flux 는 커지게 된다.

## 5. 결 론

1. 함침유기액막을 통하여 아미노산과 첨가전해질이 서로 역방향으로 이동할 때 막전위는 유기용매의 유전상수가 작을수록 작아지고 아미노산의 flux 는 반대로 증가하였다.
2. 첨가전해질의 종류에 따른 아미노산의 flux 는 선택투과계수 서열이 클수록 막전위가 작아져서 이동속도는 커졌다. 첨가전해질의 농도의 영향은 한계측정농도 이상에서는 농도가 커짐에 따라 막전위가 증가하여 아미노산의 flux 는 감소하였고, 그 이하에서는 증가하였다.
3. 아미노산의 초기농도차가 막전위에 미치는 영향은 첨가전해질 농도의 영향보다 작았고 아미노산의 flux 는 초기 농도차가 커짐에 따라 증가하였다.

## 감 사

본 연구의 수행을 위하여 연구비를 지원하여 주신 한국과학재단(1988년도)에 감사드립니다.

## NOMENCLATURE

$a_i^I$  : activity of ion  $i$  in phase I, [kmol/m<sup>3</sup>]

- $C_i^I$  : concentration of component  $i$  in phase I, [kmol/m<sup>3</sup>]  
 $C_s$  : concentration of complex in membrane phase, [kmol/m<sup>3</sup>]  
 $C_i$  : average concentration of  $i$  ion, [kmol/m<sup>3</sup>]  
 $\bar{C}_s$  : average concentration of carrier in membrane phase, [kmol/m<sup>3</sup>]  
 $D_s$  : effective diffusivity of complexed ion, [m<sup>2</sup>/s]  
 $D_s$  : effective diffusivity of carrier, [m<sup>2</sup>/s]  
 $E_M$  : membrane potential, [mV]  
 $F$  : Faraday constant, [J/mol-equiv]  
 $j_i$  : molar flux of component  $i$ , [kmol/m<sup>2</sup>·h]  
 $K_i$  : equilibrium constant of component  $i$ , [m<sup>3</sup>/kmol]  
 $K_{ij}^{pot}$  : potentiometric selectivity coefficient  
 $k_{pi}$  : partition coefficient of component  $i$  between aqueous and solvent phase  
 $l$  : thickness of immobilized liquid membrane, [m]  
 $T$  : absolute temperature, [K]

## Subscripts

- $0$  : refers to initial condition  
 $1$  : refers to amino acid  
 $2$  : refers to added electrolytes anion  
 $s$  : refers to carrier  
 $1s$  : refers to amino acid-carrier complex  
 $2s$  : refers to added electrolytes anion-carrier complex

## Superscripts

- $I$  : refers to aqueous phase I  
 $II$  : refers to aqueous phase II

## REFERENCES

- Marr, R. and Kopp, A.: *Intern. Chem. Eng.*, **22**, 44 (1982).
- Einsenman, G., Sandblom, J.P., and Walker, J.L.Jr.: *Science*, **155**, 965 (1967).
- Trouve, G., Mahler, E., Colinart, P., and Reon, H.: *Chem. Eng. Sci.*, **37**, 1225 (1982).
- Morf, W.E.: "The Principles of Ion-Selective Electrodes and of Membrane Transport", Elsevier Sci., Amsterdam (1981).
- Sanblom, J., Einsenman, G., and Walker, J.L.Jr.: *J. Phys. Chem.*, **71**, 3862 (1967).
- ibid.*, **71**, 3871 (1967).
- Kimizuka, H. and Kaibara, K.: *J. Colloid. and Interface Sci.*, **52**, 516 (1975).
- 우인성, 강안수 : 화학공학, **26**, 435 (1988).
- Nomura, K., Matsubara, A., and Kimizuka, H.: *Bull. Chem. Soc(Jpn)*, **58**, 277 (1985).
- Jyo, A., Torikai, M., and Ishibashi, N.: *Bull. Chem. Soc(Jpn)*, **47**, 2862 (1974).
- Coetzee, C.J. and Freiser, H.: *Anal. Chem.*, **41**, 1128 (1969).
- Kitahara, A. and Watanabe, A.: "Electrical Phenomena at Interfaces", Surfactant Science Series, Vol. 15, Marcel Dekker Inc., N.Y. and Basel (1984).
- 渡邊昌 : "膜系における電位分布と電気二重層", 中垣正幸編, "膜學入門", Chap. VI, 喜多見書房, 東京 (1985).
- Smith, D.W.: *J. Chem. Educa.*, **54**, 540 (1977).
- 山内 昭, 峰松敏昭, 君塚英夫 : 膜 (Memb.), **2**, 69 (1977).
- Koryta, J., and Stulik, K.: "Ion-Selective Electrodes", 2nd/ed., Cambridge Univ. Press, London (1983).
- 안형환 : "4급 암모늄염을 이용한 질산이온 선택성 PVC 막 전극", 석사학위논문, 명지대학교 (1987).
- Hulanicki, A., Maj-Zurawski, M., and Lewandowski, R.: *Anal. Chim. Acta*, **98**, 151 (1978).
- Kielland, J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1675 (1937).