

용출곡선법과 Frontal Analysis를 이용한 Langmuir 흡착평형식의 측정

최 용 석 · 이 중 호 · 노 경 호[†]

인하대학교 화학공학과
(1998년 11월 30일 접수, 1999년 2월 6일 채택)

Measurement of Langmuir Adsorption Equilibrium by Elution-curve Method and Frontal Analysis

Yong Seok Choi, Chong Ho Lee, and Kyung Ho Row[†]

Department of Chemical Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea
(Received November 30, 1998; accepted February 6, 1999)

요 약: 흡착을 이용한 분리공정에서 가장 기본적인 것은 흡착평형식이다. 본 연구에서는 용출곡선법과 frontal analysis(FA)을 사용하여 용출곡선에서 직접 흡착평형식을 구하였다. 역상 액체 크로마토그래피(RP-HPLC)에서 시료는 5'-GMP이고 buffer로서 sodium phosphate를 물에 첨가하여 이동상으로 사용하였다. 이 실험조건에서는 시료의 양이 증가함에 따라서 체류시간이 감소하고 피크의 앞부분이 매우 경사가 심한 Langmuir 흡착평형식이 되었다. 용출곡선을 이용한 방법을 이용하여 Langmuir 흡착평형식의 매개변수를 최적화하여 구하였고 FA 방법을 이용하여 고정상의 농도를 용출곡선으로부터 측정하고 회귀분석에 의하여 흡착평형식을 측정하였다. FA 방법에 비해서 용출곡선법은 시료의 양이 적게 소모되고 실험 횟수도 1-2번 정도로 간편하였다. 이동상에 포함된 sodium phosphate의 농도에 따라서 Langmuir 흡착평형식의 매개변수에 미치는 영향을 고찰하였다.

Abstract: Adsorption isotherm is the most fundamental information in adsorption separation-process. Directly from the elution profile of a peak, the elution-curve method and frontal analysis(FA) were utilized to measure the adsorption isotherm in this work. Using RP-HPLC, sample and the buffer added in mobile phase were 5'-GMP and sodium phosphate, respectively. In this experimental condition, the retention time was decreased with increase in the injected mass of sample. And the front part of a peak was very stiff, so Langmuir adsorption isotherm might be applied. By the elution-curve method, the parameters used in the isotherm were obtained by optimization method, while by the FA, the concentrations of stationary phase were measured from the elution curve and the isotherm was determined by regression analysis. Compared to FA, the consumption of sample was less, and only one or two injections were needed by the elution-curve method. Finally, the effect of concentration of sodium phosphate in mobile phase on the parameters of the isotherm was investigated.

Keywords: Elution-curve method, Frontal analysis, Langmuir adsorption isotherm, Chemical buffer

1. 서 론

물질을 분리하고 환경오염물질을 제거하는데 흡착의 특성을 이용한다. 흡착평형식은 크로마토그래피에서의 물질의 체류 및 흡착량을 연구하는데 필수적으로 제조용 혹은 산업용 흡착공정을 설계하거나 분석하는데 매우 중요한 역할을 한다. 이러한 면에서 흡착평형식은 크로마토그래피에서 광범위한 농도범위에서 정량적으로 두 상간에 용질의 평형분포를 나타내 준다. 그러므로 흡착이 일어나는 동안에 이동상, 용질, 흡착제뿐만 아니라 이들간의 상호작용에 대해서 흡착평형식으로부터 얻을 수 있다[1]. 이러한 중요성에 근거하여 흡착평형식을 빠른 시간에 정확하고 편리하게 측정하는 방법이 요구되어짐에 따라 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC)를 이용하여 흡착평형식을 결정하는 방법이 기존의 static method[2,3]에 비해서 많이 이용되고 있다.

용질의 관내에서의 이동상과 고정상을 각기 x , y 축에 일반적으로 표시하는 흡착평형식은 선형과 비선형으로 나눌 수 있고 비선형은 다시 위로 볼록한 곡선과 아래로 볼록한 곡선형태로 나눌 수

있다. 선형일 때는 용질의 고정상과 이동상의 농도가 비례관계에 있는 경우이다. 시료량이 많은 제조용 공정에서는 비선형 흡착평형식으로 보다 잘 표시할 수 있고 이 경우 시료량이 작은 경우에 비해서 체류시간과 피크의 모양이 시료, 흡착제, 이동상에 따라서 큰 영향을 받는다. 흡착 평형곡선이 위로 볼록한 곡선인 경우는 비선형 흡착평형식의 전형적인 형태로서 주입량이 많아짐에 따라 피크의 tailing과 체류시간의 감소를 일으키고 아래로 볼록한 경우는 피크의 fronting과 체류시간의 증가하게 된다.

예전부터 흡착평형식은 주로 static method에 의하여 측정하였다[2,3]. 이는 용액에 흡착제를 넣은 양에 대해 용질의 농도 변화를 측정해 평형식을 계산하는 방법이다. 그러나 이 방법은 시간이 많이 걸리며 평형에 도달했는지 확실하고 정확한 실험을 하기 위해서는 많은 양의 용질과 흡착제를 필요로 한다. 특히, 역상 크로마토그래피에서는 비극성 흡착제가 사용되는데 이때 용매는 물을 기본으로 하는 극성용매이므로 실험적으로 어려움이 있다. 크로마토그래피를 이용하여 흡착평형식을 결정하는 방법은 이런 문제점을 해결하기 위해 피크의 용출곡선을 이용하게 된다. 크로마토그래피 관입구에서 용질의 농도를 계단함수적으로 증가시키거나 감소시키는 방법이 있다. 용질의 농도를 증가시킬 때 관 출구에서 용

[†] 주 저자 (e-mail: rowkho@dragon.inha.ac.kr)

질의 농도가 급속히 증가하다가 일정해지며 농도를 감소시킬 때는 용질의 농도가 일정하다가 점차로 아래로 불룩하게 감소한다. 체류 부피와 이동상 중 용질의 농도간의 곡선에 있어서 앞 경계선과 뒷 경계선의 차이는 앞부분의 경우 self-sharpening과 뒷부분의 경우 확산 거동이 일어나기 때문이다. 흡착평형식이 아래로 불룩한 경우는 항상 이와 같은 경향을 나타낸다[4].

HPLC를 이용하여 흡착평형식을 구하는 방법은 frontal analysis (FA)[5,6], 특징점(characteristic point)에 의한 frontal analysis (FACP)[6], 특징점(characteristic point)에 의한 용출을 이용한 방법(ECP)[7], 펄스 방법[8], 체류시간 방법(RTM)[9], 용출곡선의 수치계산을 이용한 방법[10]이 사용되고 있다. 이 중에서 frontal analysis(FA)는 체류부피와 이동상 중 용질의 농도간의 곡선에 있어서 앞 경계를 이용하는 방법으로 물질수지식을 적용하여 용질의 농도와 평형상태를 이루고 있는 표면의 농도를 얻을 수 있다. 그러므로 한 번의 실험으로 곡선의 한 점을 얻을 수 있다. De Jong *et al.*에 의하면 정확도와 속도를 기준으로 할 때 역상 액체크로마토그래피에서 FA가 비교적 적합한 방법이라고 알려져 있다[11].

본 연구에서는 흡착평형식을 구하기 위해서 HPLC를 이용하였고 FA뿐만 아니라 용출곡선법을 사용하였다. 후자의 방법은 FA에 비해서 작은 양의 시료가 필요하고 작은 수의 실험을 필요로 하지만 계산시간이 오래 걸리는 단점이 있다. 본 실험에서는 시료로서 항미축진제로 쓰이는 5'-GMP이고 역상 HPLC를 이용하였다. 시료량이 많은 비선형 Langmuir 흡착평형식에서 매개변수를 구하기 위해서 위의 두 가지 방법을 사용하여 서로 비교를 하고 이동상내의 buffer의 종류가 흡착평형식에 미치는 영향에 대해서 고찰하고자 한다.

2. 이론적 배경

용질이 크로마토그래피 관내를 지나갈 때 이동상과 고정상에서의 용질의 농도는 물질수지식으로부터 다음과 같은 비선형 1차 편미분 방정식으로 표시할 수 있다[2].

$$u \frac{\partial C_m}{\partial x} + \epsilon \frac{\partial C_m}{\partial t} + (1 - \epsilon) \frac{\partial C_s}{\partial t} = 0 \tag{1}$$

u 는 이동상의 선속도이고 ϵ 는 관의 전체 부피에서 이동상이 차지하는 부피의 비율이다. C_s 는 고정상에서의 시료의 농도이고 C_m 은 이동상에서의 시료의 농도이다. 식 (1)에서는 고정상 내에서의 물질수지식과 이동상 내에서의 용질의 축 방향 분산(axial dispersion)을 고려하지 않은 식이다. C_s 는 C_m 에 대한 함수로 표시할 수 있으며 본 연구에서는 다음 식에서와 같은 Langmuir 흡착평형식을 사용하였다.

$$C_s = \frac{a \cdot C_m}{1 + b \cdot C_m} \tag{2}$$

식 (1), (2)의 해석적인 해를 구할 수 없기 때문에 FDM(finite difference method)을 이용하여 식 (1)을 다음과 같이 표시하였다.

$$\begin{aligned} & u \Delta t (C_{m_{x+\Delta x,t}} - C_{m_{x,t}}) + \\ & \epsilon (C_{m_{x+\Delta x,t+\Delta t}} - C_{m_{x+\Delta x,t}}) + \\ & (1 - \epsilon) (C_{s_{x+\Delta x,t+\Delta t}} - C_{s_{x+\Delta x,t}}) = 0 \end{aligned} \tag{3}$$

처음에는 크로마토그래피 관에서 용질이 없고 짧은 시간에 원료농도를 주입한다는 초기 및 경계조건을 각각 적용하였다. $C_{m_{x+\Delta x,t}}$,

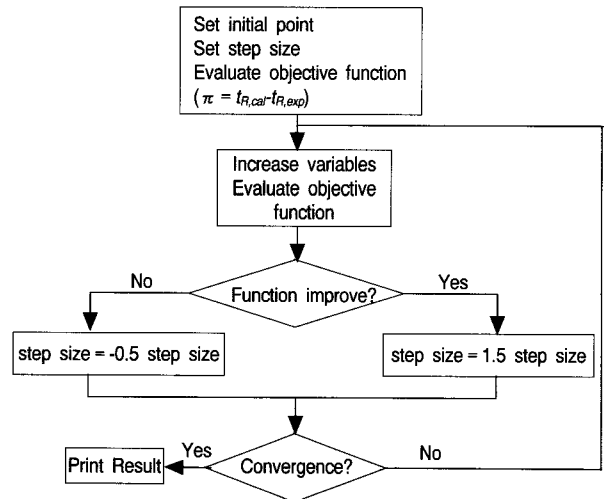


Figure 1. Algorithm of parameter estimation by elution-curve method.

$C_{m_{x,t}}$, 그리고 $C_{s_{x+\Delta x,t}}$ 는 초기값과 경계값으로부터 알 수 있는 값이고 $C_{m_{x+\Delta x,t+\Delta t}}$ 와 $C_{s_{x+\Delta x,t+\Delta t}}$ 는 초기값과 경계값으로부터 결정되는 미지수이다. $C_{s_{x+\Delta x,t+\Delta t}}$ 는 $C_{m_{x+\Delta x,t+\Delta t}}$ 의 함수로 표시할 수 있기 때문에 편미분 방정식을 비선형 방정식의 해를 구하는 문제로 단순화 할 수 있다. 식 (1)에서는 이동상 내에서의 분산을 고려하지 않았기 때문에 관의 길이 방향에 대한 변화량 Δx 를 그 관의 이론단(HETP)값으로 가정하였다. 일정한 양을 주입하여 얻은 피크로부터 크로마토그래피 관의 길이를 다음 식에 의하여 구한 이론단수(N)를 나누어서 이론단값으로 정하였고 평균적으로 N은 300정도 이었다.

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{w} \right)^2 \tag{4}$$

t_R 는 체류시간이고 w 는 피크의 폭이다.

식 (1)의 해를 구하기 위해서는 식 (2)에서 사용된 Langmuir 흡착평형식의 매개변수 a , b 를 알고 있어야 한다. 용출곡선법에서는 실험적으로 얻은 용출곡선으로부터 a , b 를 구하였다. a 는 작은 양을 주입하여 피크에서 체류시간으로부터 구하였다[12]. 많은 양을 주입한 실험에서 얻은 체류시간과 가정된 b 값으로부터 계산된 곡선의 체류시간의 차이를 목적함수($\pi = t_{R,cal} - t_{R,exp}$)로 정하고 이 값이 최소화하도록 반복 계산하였다. Figure 1에서는 b 값을 구하기 위해서 사용된 bisection 최적화 방법에 대한 schematic diagram을 보여주고 있다. C++언어를 사용하여 프로그램을 작성하고 586급 PC에서 모든 계산을 수행하였다.

FA에서는 크로마토그래피 관에 주입된 시료의 양을 m_{in} , 관에서 나오는 시료의 양을 m_{out} 이라고 하면 다음과 같은 물질수지식이 성립된다[13].

$$m_{in} - m_{out} = m_{acc} \tag{5}$$

m_{acc} 는 관내에 있는 시료의 양이고 m_{in} 과 m_{out} 은 각각 다음과 같이 구할 수 있다.

$$m_{in} = \int_0^t c_0 q(t) dt \tag{6}$$

$$m_{out} = \int_0^t c_{eff}(t) q(t) dt \tag{7}$$

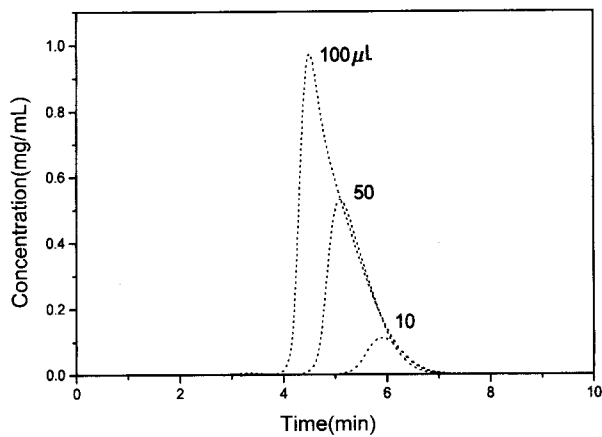


Figure 2. Shift in peak shapes of 5'-GMP with injection volumes (15 mM sodium phosphate, 10 mg/mL concentration).

c_0 는 관에 주입된 시료의 농도이고 c_{eff} 는 관을 빠져나가는 시료의 농도이다. 그리고 $q(t)$ 는 이동상의 유량이다. m_{acc} 에서 관내의 이동상에 존재하는 시료의 양을 빼 값이 고정상에 흡착된 시료의 양이 된다.

$$m_{adsorbed} = m_{acc} - c_0 V_e \quad (8)$$

V_e 는 크로마토그래피 관의 전체부피이다.

3. 실험

3.1. 용출곡선법

본 실험에 사용한 시료는 5'-GMP- Na_2 (Guanosine 5'-monophosphate disodium salt)로서 Fluka에서 구입하여 사용하였다. 농도는 10 mg/mL로 고정하여 sodium phosphate($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 5, 15, 25 mM에 대해 각 10, 100 μL 의 주입부피로 실험을 하였다. HPLC는 Waters사의 600E 펌프(multisolute delivery system), 486 detector(UV-visible tunable wavelength absorbance), U6K injector(2 mL sample loop)를 사용하였고, data acquisition system은 Millennium 32를 사용하였다. LiChrospher 100 RP-18(15 μm , Merck) 충전물을 스텐레스강(3.9×300 mm)에 충전하였다. UV detector의 파장은 300 nm로 고정하였고 모든 실험은 상온에서 행하였다.

3.2. Frontal Analysis

이동상은 HPLC grade 물에 sodium phosphate를 용해하여 각 5, 15, 25 mM를 만들었다. 시료는 위에서 만든 buffer 용매에 시료를 용해하여 각 125, 250, 500, 1000, 2000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 의 농도로 만들고 세 가지 buffer의 농도에 대해 5개씩 15개를 만들었다. 주입부피는 크로마토그래피 관내에서 시료가 평형을 지속할 수 있는 충분한 양인 5 mL로 고정하였다. 모든 용매는 감압 펌프(Division of Millipore, Waters)와 필터(HA-0.45 μm , FH-0.5 μm)를 이용하여 감압 여과한 후 사용하였다. 이동상 내에 잔존하는 공기를 제거하기 위해 이동상의 저장용기에 헬륨을 30 mL/min으로 탈기하였다. 이동상의 유량은 1 mL/min으로 고정하였다.

4. 결과 및 고찰

시료를 주입하여 얻은 피크에서는 평형 및 속도상수들을 얻을

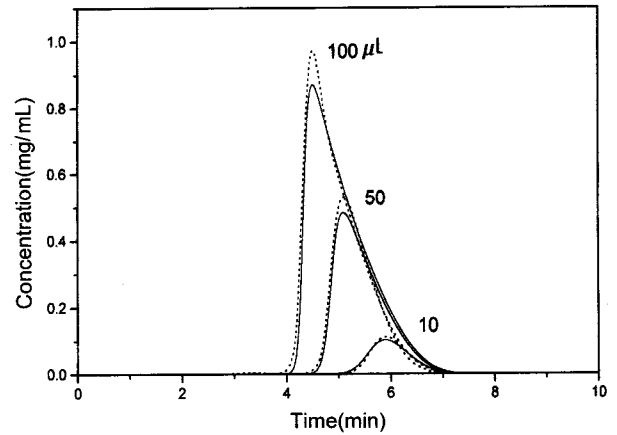


Figure 3. Comparison of the experimental data and calculated elution profiles (same condition as in Figure 1).

수 있으며 moment method, Fourier 영역, 시간영역 등에서 실험값과 모델값의 비교를 통해서 얻을 수 있다[14]. 그러나 이 경우는 수학적 모델이 선형 미분 방정식인 경우로 제한되며 따라서 비선형 Langmuir 흡착평형식에 적용하기 위해서는 시간영역에 대해서 식 (2)의 해를 반복적으로 구해야 한다. 우선 주입량의 증가에 따라서 피크의 모양에 대해서 실험적으로 확인하였다. Figure 2에서 보는 바와 같이 주입부피가 증가함에 따라서 5'-GMP의 용출곡선은 대칭의 Gaussian 형태에서 피크 front의 경사가 급격하게 되는 Langmuir 흡착평형식을 보여주고 있다. 제일 작은 피크의 주입량은 0.1 mg이고 1.0 mg의 제일 큰 피크에서는 비대칭성이다. 주입량이 많아지면 흡착평형식은 선형관계를 벗어나서 비선형 Langmuir 식으로 되는 것은 이동상과 시료, 15 μm 제조용 충전물에서 상호간의 흡착 및 탈착에 대한 평형관계이다.

용출곡선법을 이용하여 Langmuir 매개변수 a, b를 구하였다. a는 0.1 mg에서의 체류시간으로부터 1.845, b값을 구하기 위해서 bisection 최적화 방법을 사용하여 0.137 mL solid/mg을 얻었다. 임의의 b값을 선정하여 목적함수, π 를 최소화하는데 반복횟수는 15 회 정도이고 소요시간은 3분 정도이었다. 시료량에 따라서 이 a, b 값을 이용하여 식 (1)에 대한 해와 실험값을 비교한 것을 Figure 3에서 보여주고 있다. 시료량이 많은 경우 실험값과 약간의 차이가 있지만 작은 양의 시료량에 대해서 거의 두 값이 일치하고 있다.

일정한 농도의 시료를 5 mL의 시료주입부피에 넣고 일정한 조성의 이동상을 계속 흘려주면 크로마토그래피 관을 HPLC에 설치한 경우와 설치하지 않은 경우에 대해서 용출곡선이 달라지게 된다(Figure 4). 크로마토그래피 관을 설치하지 않은 경우에는 단면적에서 속도차이에 의한 농도분포만이 존재하며 이는 매우 작기 때문에 Figure 4에서 보는 바와 같이 매우 급한 경사를 갖게 된다. 폭 넓어짐 현상이 없는 이상적인 크로마토그래피에서는 곡선의 앞 경계는 직사각형 형태로 나타난다. 관을 설치한 경우에는 S자형의 만곡부가 생긴다. 이는 self-sharpening 효과와 축 방향 분산간에 유사 정상상태가 형성되어 앞 경계에 폭 넓어짐 현상이 일어나기 때문이다. 물질전달 저항과 흐름의 분포가 일정하지 않음으로 인해 생기는 축 방향 분산효과는 곡선의 뒷 경계에는 거의 영향을 미치지 못하나 농도분포의 모양에는 영향을 미친다. 그림에서 빗금 친 부분은 관내에 축적된 양(m_{acc})이고 이동상에 존재하는 양을 빼면 흡착된 양이다. 따라서 주입농도와 흡착된 양을 식 (2)에 적용하여 a, b를 회귀분석에 의하여 구할 수 있다. 본 실험에서 주입농도를 0.125, 0.25, 0.5, 1, 2 mg/mL로 변화시키에 따라서 각기 고정상에서의 계산으로 얻은 흡착농도를 Table 1에 나타내고 있다.

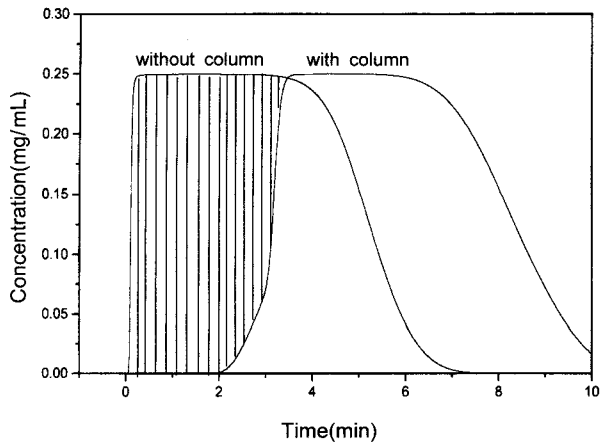


Figure 4. Frontal analysis of 5'-GMP with or without column (15 mM sodium phosphate, 0.25 mg/mL concentration, 5 mL injection vol.).

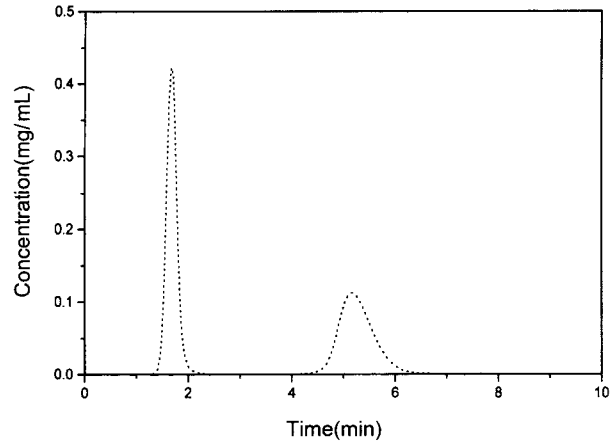


Figure 5. Effect of type of buffers on elution profile (10 mM concentrations of sodium borate(left peak) and sodium phosphate (right peak), 10 mg/mL concentration, 0.01 mL injection vol.).

Table 1. Relationship of C_s and C_m with Buffer Concentrations

buffer conc. (mM)	C_m (mg/mL)	C_s (mg/mL)
5	0.125	0.197
	0.250	0.344
	0.500	0.593
	1.000	1.038
	2.000	1.752
10	0.125	0.281
	0.250	0.529
	0.500	0.943
	1.000	1.623
	2.000	2.708
15	0.125	0.318
	0.250	0.590
	0.500	1.079
	1.000	1.903
	2.000	3.244

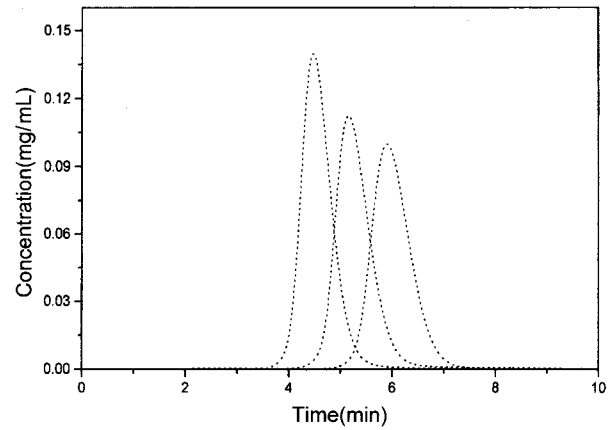


Figure 6. Shift in elution profiles with buffer concentrations (10 mg/mL concentration, 0.01 mL injection vol.).

크로마토그래피가 분리능력이 우수한 것은 시료간의 체류시간이 다르기 때문이며 이는 다양한 종류의 용매에 의해서 가능하게 된다. 그러나 복잡하거나 유사한 구조를 가진 물질들에서는 용매에 의해서만 분리가 힘들게 된다. 적당한 buffer는 체류시간에 영향을 주고 농도에 의해서 다성분의 물질들간에 체류시간이 변화하도록 조절할 수 있게 된다. 사용한 buffer의 농도에 따라서 피크의 체류시간을 조절할 수 있게 되는 것을 Figure 5에서 보여주고 있다. 즉 5'-GMP가 물에 녹고 sodium borate와 sodium phosphate가 각기 buffer로서 사용된 경우 전자의 buffer는 후자보다 5'-GMP에 더 결합하여서 물과 함께 빨리 용출되어 체류시간이 작게 됨을 알 수 있다. 이에 비해서 sodium phosphate는 5'-GMP와 결합력이 약하고 이로 인해서 C18표면에 더 흡착이 되어 체류시간이 길어지게 되었다. Buffer의 선정과 농도는 분리공정에서 매우 중요한 분야이며 주로 수용성이기 때문에 역상 HPLC에서 사용된다. 본 실험에서는 buffer로서 sodium phosphate를 사용하였고 buffer농도가 증가하면 5'-GMP가 C18표면에 강하게 흡착되어 늦게 용출되었다 (Figure 6). 용출곡선법에 의하여 sodium phosphate 농도에 따라서 5'-GMP의 용출곡선으로부터 Langmuir 흡착평형식의 실험상수 a와 b값을 구하였다. Sodium phosphate농도가 a와 b에 미치는 영

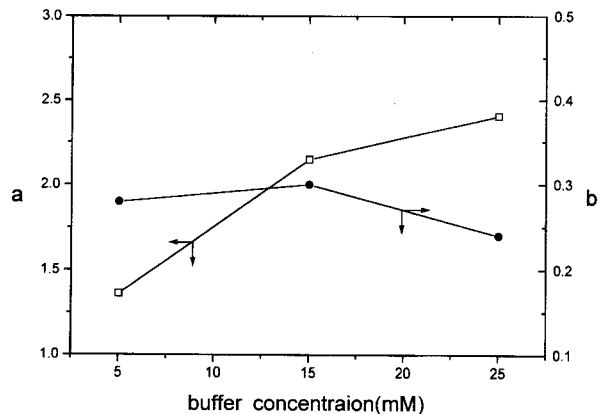


Figure 7. Effect of buffer concentration of sodium phosphate on the parameters a and b by frontal analysis

향 Figure 7에 나타나 있다. Sodium phosphate의 농도가 증가함에 따라서 a값은 증가하지만 b값은 변화의 범위가 크지 않았다. Figure 6에서 보는 바와 같이 buffer 농도가 증가하면 체류시간이 증가하기 때문에 a값이 증가하였고 피크의 모양이 크게 변하지 않았기 때문에 b값은 거의 일정하였다.

Table 2. Comparison of Parameters of Langmuir Isotherm with Buffer Concentrations

concentration of sodium phosphate (mM)	elution-curve method		FA	
	a (-)	b (mL solid/mg)	a (-)	b (mL solid/mg)
5	1.345	0.219	1.362	0.280
15	1.845	0.137	2.149	0.300
25	2.167	0.122	2.403	0.240

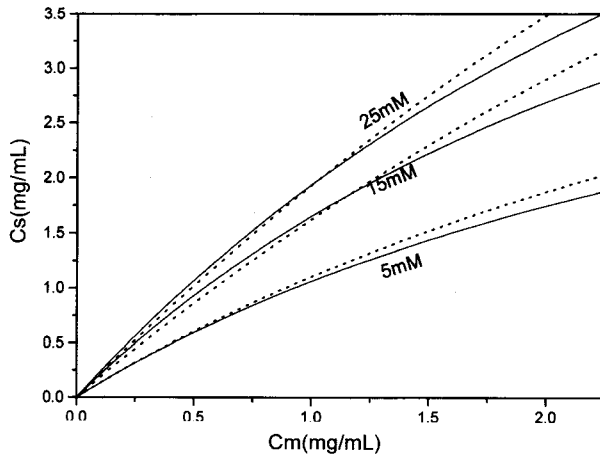


Figure 8. Adsorption isotherm of 5'-GMP with buffer concentration by elution-curve method (solid line) and frontal analysis (dotted line).

5'-GMP와 동일한 15 μ m의 충전물에 대해서 용출곡선법과 FA의 두 가지 방법에 의해서 구한 Langmuir 흡착평형식의 매개변수 a, b를 Table 2에 나열하였다. Sodium phosphate의 농도에 따라서 a값은 증가하였고 b값은 감소하였다. Table 2에 있는 Langmuir 흡착평형식의 매개변수 a, b에 따른 이동상과 고정상에서의 흡착평형식의 관계를 Figure 8에 표시하였다. 용출곡선법에 의한 흡착평형식은 실선으로 나타내었고 FA에 의한 것은 점선으로 표시하였다. 용출곡선법과 FA에 의하여 구한 5'-GMP의 흡착평형식은 sodium phosphate 농도에 따라서 비교적 잘 일치하였다. 그러나 좀더 복잡한 형태의 일반적인 비선형 흡착평형식에 의한 경우는 실험 횟수가 4~5회 정도로 많은 FA 방법이 유리할 수 있다. 이 경우 용출곡선법에서는 계산시간이 오래 걸리기 때문이다.

5. 결 론

흡착을 이용한 분리공정에서 가장 기본적인 흡착평형식을 구하기 위해서 static method 대신에 용출곡선법과 FA 방법을 적용하였다. 시료의 체류시간은 buffer의 종류와 농도에 의존하고 이는 Langmuir 흡착평형식의 실험상수 a와 b중에서 a에 영향을 미쳤다. 5'-GMP의 흡착평형식을 Langmuir 형태로 가정하고 실험매개변수 a, b를 두 방법에 의하여 구하였다. 두 방법에 의한 Langmuir 흡착평형식은 buffer의 농도에 따라서 비교적 잘 일치하였다. FA 방법에 비해서 용출곡선법은 시료의 양이 적게 소모되고 실험 횟수도 1~2번 정도로 간편하였다.

감 사

본 연구는 1999년도 인하대학교 교수연구진흥비로 수행되었으며, 지원에 감사드립니다.

사 용 기 호

- a, b : parameters used in Langmuir adsorption isotherm
 Cm : concentration of solute in mobile phase [mg/mL]
 Cs : concentration of solute in stationary phase [mg/mL]
 HETP : Height Equivalent to a Theoretical Plate [cm]
 N : number of theoretical plates [-]
 q : volumetric flow rate of mobile phase [cm³/min]
 t : time [min]
 t₀ : retention time of unretained compound [min]
 t_R : retention time [min]
 u : linear velocity of mobile phase [cm/min]
 w : peak width [min]
 x : axial distance [cm]
 ε : total void fraction [-]

참 고 문 헌

1. 최용석, 이종호, 노경호, 공업화학, 9, 430(1998).
2. G. Guiochon, S. Golshan-Shirazi, and A. Katti, *Fundamentals of Preparative and Nonlinear Chromatography*, Academic Press, Inc., New York, NY(1994).
3. R. A. Barford, in *HPLC in Biotechnology*, W. S. Hancock, Ed., Academic Press, New York, p. 63(1992).
4. D. DeVault, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 532(1943).
5. Y. A. Eltekov, Y. V. Kazakevich, A. V. Kiselev, and A. A. Zhuchkov, *Chromatographia*, 20, 525(1985).
6. Y. A. Eltekov and Y. V. Kazakevich, *J. Chromatogr.*, 365, 213(1986).
7. H. Guan, B. J. Stanley, and G. Guiochon, *J. Chromatogr.*, 659, 27(1994).
8. C. N. Reilly, G. P. Hildebrand, and J. W. Ashley Jr., *Anal. Chem.*, 34, 1198(1962).
9. S. Golshan-Shirazi and G. Guiochon, *Anal. Chem.*, 61, 4628(1989).
10. E. V. Dose, S. Jacobson, and G. Guiochon, *Anal. Chem.*, 63, 833(1991).
11. A. W. J. de Jong, J. C. Kraak, H. Poppe, and F. Nooitgedacht, *J. Chromatogr.*, 193, 181(1980).
12. 이주원, 노경호, 공업화학, 8, 403(1997).
13. A. Akgerman and M. Zardkoobi, *J. Chem. Eng. Data*, 41, 185(1996).
14. K. H. Row and W. K. Lee, *J. Chem. Eng. Japan*, 19, 173(1986).