

백금족 원소의 분리 및 미량분석법 개발에 관한 연구: 역상 액체 크로마토그래피에 의한 백금족 금속-아세틸아세톤 킬레이트들의 분리 및 머무름 거동

이대운¹ · 김경수 · 박영훈 · 채명준* · 정구순**

연세대학교 이과대학 화학과

*한양대학교 자연과학대학 화학과

**서강대학교 이과대학 화학과

(1993. 3. 4. 접수)

Development of Separation and Trace Analysis Methods for Platinum Group Elements- Separation and Retention Behavior of Platinoid Metal Acetylacetonates in Reversed-Phase Liquid Chromatography

Dai Woon Lee¹, Kyung Soo Kim, Young Hun Park, Myoung Zoon Czea*, Koo Soon Chung**

Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul, 120-749, Korea

*Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul, 133-791, Korea

**Department of Chemistry, Sogang University, Seoul, 121-742, Korea

(Received Mar. 4, 1993)

요약 : 본 연구에서는 백금족 금속-아세틸아세톤 킬레이트들의 역상 액체 크로마토그래피에서 용리 거동을 조사하여 머무름 메커니즘을 연구하고 이들의 최적 분리 조건을 알아내었다. 중성의 백금족 금속-아세틸아세톤 킬레이트들의 머무름에 소용매성 효과가 크게 영향을 준다는 것을 알았다. 또한, 백금족 금속-아세틸아세톤 킬레이트들의 기하학적 구조가 머무름에 많은 영향을 준다는 것을 알았다. 팔면체 구조인 Rh(acac)₃, Ir(acac)₃보다는 평면 사각형 구조인 Pd(acac)₂, Pt(acac)₂가 비극성 정지상과 상호 작용할 수 있는 표면적이 더 크므로 더 늦게 용리된다. 컬럼의 온도를 25~45°C까지 변화시키면서 각 이동상 조성에서 van't Hoff plot를 구한 결과 온도에 따른 머무름 메커니즘은 일정함을 알 수 있었다. 이동상의 조성변화에 따라 용질의 머무름 메커니즘이 변화하는가를 알아보기 위하여 엔탈피-엔트로피 상쇄 현상을 조사하였다. 메탄올-물 용매의 조성이 40~70%로 변할 때 팔면체 구조인 Rh(acac)₃, Ir(acac)₃와 평면 사각형 구조인 Pd(acac)₂, Pt(acac)₂는 각각 엔탈피-엔트로피 상쇄 현상이 관찰되었으므로 머무름 메커니즘이 킬레이트의 구조에 따라 일정함을 알았다. 아세토니트릴-물 용매 조성이 30~60%로 변할 때는 엔탈피-엔트로피 상쇄 현상이 관찰되지 않았으므로 머무름 메커니즘이 복잡함을 알았다. 백금족 금속-아세틸아세톤 킬레이트들의 최적 분리 조건은 40% 메탄올, polymeric C18 컬럼, 45°C이다.

ABSTRACT : The purpose of this study is to investigate the elution behavior of plati-

noid metal acetylacetonates, which is the key to elucidate their retention mechanism and optimize their RPLC separation conditions. The retention data of four platinoid metal acetylacetonates have been measured on four different columns in methanol-water and acetonitrile-water systems. The retention of uncharged platinoid metal acetylacetonates is interpreted by solvophobic effect. The retention of platinoid metal acetylacetonates is also greatly influenced by the geometric structure of the complexes. The square planar chelates, $\text{Pd}(\text{acac})_2$ and $\text{Pt}(\text{acac})_2$, are retained longer than the octahedral chelates, $\text{Rh}(\text{acac})_3$ and $\text{Ir}(\text{acac})_3$. It is likely due to that square planar chelates show greater interaction with nonpolar stationary phase than octahedral chelates. The results of van't Hoff plots have shown that platinoid metal acetylacetonates is operated on the same retention mechanism in the temperature range of 25~45°C. The study of the retention mechanism by the enthalpy-entropy compensation phenomenon has indicated that the retention mechanisms of octahedral chelates and square planar chelates do not vary with the composition change of methanol-water mobile phase, respectively. In acetonitrile-water mobile phase, however, the retention mechanism is observed to be more complicated. Optimum condition for the separation of four platinoid metal acetylacetonates is found to be 40% methanol, polymeric C18 column, and 45°C.

Key Words : Platinoid Metal Acetylacetonates, Reversed-Phase Liquid Chromatography Retention Behavior

1. 서론

백금족 금속들(Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt)은 화학적·물리적 특성 때문에 전자공업, 촉매 등 여러 분야에 기본 소재로 쓰이며, 최근에는 약리적 활성 때문에 항암제로서의 연구도 활발하게 진행되고 있다.¹⁻³ 백금족 금속들은 고가의 귀금속으로서 다른 금속에 비해 자연계에 화합물의 형태로 소량 존재하므로 자원의 확대를 위한 관심이 더욱 커지고 있다. 백금족 금속들을 함유하는 광물에는 구리, 니켈, 망간, 크롬 등과 같은 다른 금속들이 오히려 다량으로 함유되어 있기 때문에 백금족 금속들을 다른 금속들로부터 선택적으로 분리하는 것은 매우 중요한 연구 과제이다.

백금족 금속들을 선택적으로 분리, 검출하는 데는 용매 추출법, 이온교환 수지법, 산화전극 벗김 전압전류법, 원자 흡수 분광광도법, ICP 방출분광법, 시차펄스 플라로그래피, 고성능 액체 크로마토그래피 등이 적용되고 있다.⁴⁻⁹ 이들 중 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC) 분석 방법은 금속 이온들을 분리하는 데 매우 유용한 방법으로 알려져 있으나¹⁰⁻¹² 백금족 금속들의 분리에는 아직 많이 연구되어 있지 않다.

백금족 금속들을 분리하기 위해서 활용되는 HPLC

중에서 이온 크로마토그래피와 이온교환 크로마토그래피는 백금족 금속을 이온 상태로 분리하는 것으로 장점은 있으나 타 이온의 방해가 항상 문제이다.^{5,13} IC로서 분석하기 위해서는 각 원소가 가장 안정한 산화 상태로 바뀌어야 하는데 백금족 금속 이온들은 수용액에서 여러 가지 산화 상태로 존재하기 때문에 어려움이 있다. 따라서 백금족 금속 이온만의 선택적 분리를 위해서는 적당한 킬레이트제를 찾아내어 금속 킬레이트를 만들어 적당한 용매 및 컬럼에서 선택적 머무름을 일으켜 분리시키는 역상 액체 크로마토그래피(RP-HPLC)가 더 효과적이다. 실제로 Uden 등은 킬레이트제로 N, N-ethylenebis(acetylacetonimine)을 선택하고 정지상으로 μ -Bondapak C18 컬럼, 이동상으로 메탄올-물과 아세트니트릴-물 혼합 용매를 사용하여 Pd(II), Cu(II), 및 Ni(II)를 분리하였다.¹⁴ 이 같은 목적으로 사용된 금속 킬레이트제로는 Ethylenediamine, β -Diketone, Oxine(8-Hydroxyquinoline), β -Ketoamine, Hydrazone, Dialkyldithiocarbamate, 1-Hydroxy-2-pyridinethione, 1-(2-pyridylaso)-2-naphthol, Dithizone 등이 주로 사용되어 백금족 금속들을 분리한 것이 보고되었다.¹⁵⁻²⁸

RP-HPLC가 금속 킬레이트를 이용하여 금속 이온

을 분리하는 데 많이 쓰이는 HPLC 방법 중의 하나이지만 금속 킬레이트의 머무름 메카니즘은 아직 확실하지 않다. 그러나, 금속 이온이 킬레이트제와 중성의 킬레이트를 형성하여 비극성 정지상과 강한 소수성 상호작용(hydrophobic interaction)을 할 것으로 예상된다.

일반적으로 RP-HPLC에서 고려되는 머무름 메카니즘에는 다음 2가지가 있다. 첫째는 흡착 메카니즘이다. 흡착 메카니즘의 대표적인 이론인 소용매성 이론(solvolphobic theory)은 Horváth 등이 1976년에 처음으로 RP-HPLC에 도입하였다. 소용매성 이론에 의하면 용질의 머무름은 이동상과 용질의 소수성 상호작용에 주로 관계가 있다.²⁹⁻³¹ 정지상의 역할은 최소화되며 머무름은 분배 과정을 통하여 일어난다기보다는 흡착 과정을 통하여 일어난다. 소용매성 이론에서는 다음 2단계의 머무름 메카니즘을 제시하였다. 이동상에 용질을 수용할 수 있는 동공이 생성되고, 이 동공으로 용질이 이동한다는 것이다. 소용매성 이론에서 머무름의 추진력은 2단계의 용질의 전이 메카니즘에 관계된 자유 에너지 변화라고 말할 수 있다.

둘째는 분배 메카니즘이다. 분배 이론에서는 머무름 과정에서 정지상의 역할이 보다 복잡하게 고려된다. 1983년에 Martire와 Boehm은 정지상 사슬 구조의 영향에 대한 머무름 모델을 제시하였다.³² 이 통계 역학 모델은 정지상을 이동상의 구성에 따라 팽창하거나 수축하는 "숨쉬는" 표면으로서 설명하였다. 최근에 Dill은 mean-field statistical thermodynamic theory에 기초를 둔 머무름의 분배모델을 제시하였다.³³ 이 이론에서는 3가지 단계로 용질이 이동상에서 정지상으로 전이한다고 설명하였다. 즉, 정지상에 용질을 수용할 수 있는 동공이 생기고 이동상에서 정지상으로 용질이 전이한 후 이동상에 용질을 수용할 수 있는 동공이 없어진다는 것이다. 분배 이론에서는 용질이 정지상 표면에 흡착된다고기보다는 정지상 체인에 완전히 묻히는 것으로 설명한다.

한편, 머무름의 온도 의존성을 조사함으로써 RP-HPLC에서 머무름 메카니즘에 대한 가치있는 정보를 얻을 수 있다.³¹ HPLC에서 용질의 머무름은 용량 인자(k')로 나타낼 수 있는데, k' 은 용질이 정지상과 상호작용할 때의 열역학적 평형 상수(K)와 컬럼에서 정지상과 이동상의 부피비인 상비(phase ratio, Φ)와 다음

의 관계가 있다.

$$k' = K\Phi \quad (1)$$

또한, 평형 상수와 Gibbs 자유 에너지와의 관계 및 열역학 제 2 법칙은 다음과 같이 표현된다.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (2)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (3)$$

식 (1), (2), (3)의 관계로부터 용질이 이동상에서 정지상으로 전이될 때의 엔탈피 변화값(ΔH°) 및 엔트로피 변화값(ΔS°)과 k' 과의 관계는 다음과 같다.

$$\ln k' = -\Delta H^\circ / RT + \Delta S^\circ / R + \ln \Phi \quad (4)$$

식 (4)에서 $\ln k'$ 과 $1/T$ 는 1차 함수관계이므로, $1/T$ 에 대한 $\ln k'$ 의 관계(van't Hoff plot)가 직선성을 보일 경우, 그 직선의 기울기($-\Delta H^\circ / R$)와 절편($\Delta S^\circ / R + \ln \Phi$)으로부터 용질이 이동상에서 정지상으로 전이될 때의 표준 전이 엔탈피값과 표준 전이 엔트로피값을 각각 구할 수 있다. 표준 전이 엔탈피는 용질의 머무름에 대한 온도의 영향을 나타내므로 $\ln k'$ 과 $1/T$ 과의 관계가 직선성을 나타내면 용질의 머무름 메카니즘은 조사한 온도 범위에서 일정함을 나타낸다. 또한 엔탈피 변화값을 비교함으로써 각 용질의 정지상에 대한 친화도를 알 수 있다. $\ln k'$ 과 $1/T$ 과의 관계가 직선성을 나타내지 않으면 조사한 온도 영역에서 머무름 메카니즘에 변화가 일어남을 의미한다. 정지상의 상전이(phase transition)가 비선형 van't Hoff plot의 원인이 될 수 있다.

용질의 머무름과 엔탈피-엔트로피 상쇄 현상과의 관계를 조사하여 머무름 메카니즘을 설명하는 연구가 활발하게 진행되었다.³⁴⁻³⁶ 엔탈피-엔트로피 상쇄 현상은 전체적인 자유 에너지 변화와 그에 대응하는 엔탈피 변화 사이에 직선 관계가 나타나는 현상을 말해 준다. 만약 그러한 상관 관계가 있다면 근본적으로 평형 과정 혹은 화학 반응은 각각 isoequilibrium 또는 isokinetic 과정이라 말할 수 있으며 다음과 같은 관계식으로 나타낼 수 있다.

$$\Delta H^\circ = \beta \Delta S^\circ + \Delta G^\circ \quad (5)$$

$$\ln k' = \ln a + b\phi \text{ H}_2\text{O} \quad (8)$$

식 (5)는 온도가 β 일 때 엔탈피 변화는 엔트로피 변화에 의하여 상쇄되고 자유 에너지 변화는 온도에 대하여 독립적이라는 것을 말해 준다. 즉, 화합물들이 일정한 화학적 변화를 할 때 엔탈피-엔트로피 상쇄 현상이 관찰되면, 그때의 β 와 자유 에너지값은 일정한 값이 되며 β 를 상쇄 온도(compensation temperature)라 한다. 식 (3)에 의하여 isoequilibrium 과정에서의 자유 에너지변화(ΔG°_T)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ(1-T/\beta) + T\Delta G^\circ/\beta \quad (6)$$

Isoequilibrium 혹은 isokinetic 변환을 한다면 ΔH° 와 ΔG°_T 의 관계로부터 직선을 얻을 수 있고, 그 기울기로부터 상쇄 온도 β 를 구할 수 있다. 이러한 상쇄 현상은 일반적으로 반응종에 대한 용매 효과에 기인하는 것으로 실험값들의 상쇄 온도를 비교함으로써 이동상의 조성 변화 등의 조건 변화에 따라서 머무름 메카니즘이 변화하는지를 알아볼 수 있다. 즉 상쇄 온도가 조건 변화에 따라서 일정하면 그 머무름 메카니즘도 일정하다는 것을 나타낸다. 식 (6)을 크로마토그래피에 적용하기 위해 식 (4)와 결합하면 다음과 같다.

$$\ln k' = -\Delta H^\circ/R(1/T-1/\beta) - \Delta G^\circ/R\beta + \ln \Phi \quad (7)$$

일정 온도(T)에서 조건을 변화시키면서 측정한 용량 인자와 그에 해당하는 엔탈피 변화가 직선성을 나타내면 상쇄 온도가 일정한 값을 갖게 되므로 상쇄 현상이 있다는 것을 나타낸다. 이러한 상쇄 현상이 관찰된다면 용질들의 머무름이 근본적으로 같은 메카니즘을 거쳐서 일어난다고 할 수 있다.

RP-HPLC에서 중성인 금속 킬레이트는 비극성 정지상과 강한 수소성 상호작용을 할 것이라고 예상된다. 1985년 Vlácil 등은 금속 킬레이트의 머무름이 주로 소용매성 상호작용(solvophobic interaction)에 기인한다는 논문을 발표하였다.³⁷ 머무름이 소용매성 상호작용에 의해 일어난다면 이성분 용매계에서 물의 부피분율($\phi \text{ H}_2\text{O}$)과 용량 인자(k')는 다음 관계가 성립한다.³⁸

여기에서 a 및 b는 실험적으로 얻어진 상수이다. 따라서 금속 킬레이트들의 머무름에 소용매성 효과(solvophobic effect)가 크게 영향을 미친다면 물의 부피분율을 변화시켜 가면서 $\ln k'$ 를 측정하여 그래프로 도시하면 직선성이 나타날 것이다.

본 연구에서 선택한 아세틸아세톤을 금속 킬레이트제로 사용하여 금속 이온들을 분리한 연구 논문은 1972년 Huber 등¹⁷이 처음으로 발표한 이래 1978년 Tollinche 등¹⁸, 1982년 Gurira 등¹⁹, 1988년 Yamazaki 등⁴이 발표하였다. 이 논문들은 주로 다양한 금속-아세틸아세톤 킬레이트들의 분리 방법을 다루고 있으나 머무름 메카니즘에 관한 언급은 거의 없다.

따라서, 본 연구에서는 백금족 금속-아세틸아세톤 킬레이트들을 대상으로 여러 가지 변형제(modifier)를 포함한 용매와 흡착제(정지상)의 시스템들에서의 백금족 금속-아세틸아세톤 킬레이트들의 머무름의 변화를 알아 보고, 머무름의 온도 의존성과 엔탈피-엔트로피 상쇄 현상을 조사하여 머무름 메카니즘을 연구하였다. 이를 바탕으로 백금족 금속-아세틸아세톤 킬레이트들의 최적 분리 조건을 알아내었다.

2. 실험

측정 기기 및 실험 기구. 본 연구에서 사용한 기기는 Waters Associate사의 Liquid Chromatograph로서 시료 주입기는 U6K형 Universal Injector, 펌프는 M-45 Solvent Delivery System, 검출기는 M-440 fixed-wavelength UV Detector를 사용하였다. 적분계는 Shimadzu사의 Chromatopac CR-6A, 초음파 진동기는 Smithkline사의 Branson Ultrasonic Cleaner, 항온조는 JEIO Tech.사의 RC 10V, 초순수 제조 장치는 Millipore사의 Milli-Q 초순수 제조 장치를 사용하였다. 시료 및 용매 거름 기구는 Millipore사 제품을, 주사기는 Hamilton사의 microsyringe를 사용하였다. 시료의 검출 파장과 감도는 각각 280nm, 0.05 AUFS이었다. 이동상의 유속은 1.0mL/min으로 하였다.

시료, 이동상 및 정지상. 본 연구에서 사용한 시료는 다음과 같다.

Platinoid Metal Acetylacetonates : Rhodium (III) acetylacetonate, Iridium (III) acetylacetonate, Palladium (II) acetylacetonate, Platinum (II) acetylacetonate

Metal Salts : Rhodium (III) chloride trihydrate, Iridium(III) chloride trihydrate, Potassium tetrachloropalladate (II), Potassium tetrachloroplatinate (II), Manganese (II) chloride, Chromium (III) chloride

Chelating Agent : Acetylacetonate

이들은 모두 Aldrich사에서 구입한 1급 또는 특급 시약으로 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 시료 용액은 각각의 흡광도를 고려하여 HPLC용 메탄올에 녹여 약 $10^{-4} \sim 10^{-5}M$ 농도로 제조하였고, 시료 거름 기구 (sample clarification kit)를 사용하여 크기가 $0.5\mu m$ 이상인 입자들을 제거한 후 시료 주입용 microsyringe를 사용하여 주입하였다.

이동상으로는 HPLC용 메탄올(Mallinckrodt), 아세토니트릴(Mallinckrodt)과 Milli-Q 초순수 제조 장치를 통과한 물을 부피비로 혼합하여 사용하였다. 유기 용매는 유기 용매용 거름종이로 걸러 $0.5\mu m$ 이상인 입자들, 물은 수용성 거름종이로 걸러 $0.45\mu m$ 이상인 입자들을 각각 제거하였다. 이동상은 유기 용매와 물을 혼합하여 사용하였는데 유기 용매의 부피비는 메탄올은 40~80%, 아세토니트릴 30~70%이며 각각 10%씩 변화시켰다. 각 혼합 용액은 완전 평형을 위하여 최소 24 시간 이상 방치시킨 후 초음파 진동기로 약 20 분간 진동시켜 용존되어 있는 기포를 제거한 후 사용하였다.

정지상은 다음의 4 가지 컬럼을 사용하였다.

- Vydac사의 201TP 컬럼 ($10\mu m$, polymeric, 4.6mm × 25cm)
- Alltech사의 Nucleosil C18 컬럼 ($10\mu m$, 4.6mm × 25cm)
- Alltech사의 Nucleosil C8 컬럼 ($10\mu m$, 4.6mm × 25cm)
- Hamilton사의 PRP-1 컬럼 ($10\mu m$, 4.1mm × 25cm)

실험법. 네 가지 컬럼에 대한 머무름의 거동을 알아보기 위한 실험에서는 메탄올의 조성은 40~80%로, 아세토니트릴의 조성은 30~70%로 변화시켰고 컬럼의 온도는 30℃로 고정시켰다. 온도의 영향을 보는 실험에

서는 메탄올의 조성은 40~70%로, 아세토니트릴의 조성은 30~60%로 변화시켰고 컬럼의 온도는 25~45℃까지 5℃씩 변화시키면서 각 온도에서 시료들의 용량인자(k')값을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

컬럼 및 용매 변화에 따른 백금족 금속-아세틸아세톤 킬레이트들의 머무름 거동 및 머무름 메카니즘. 결합형 정지상 크로마토그래피에서 흔히 쓰이는 컬럼인 polymeric C18, monomeric C18, monomeric C8 컬럼과 액체-고체 크로마토그래피에서 주로 쓰이는 컬럼인 PRP-1 컬럼 4 종류에 대하여 아세토니트릴의 조성은 30~70%로, 메탄올의 조성은 40~80%로 변화시키고, 컬럼의 온도는 30℃로 일정하게 고정시키고 k' 값을 조사하였다. 아세토니트릴의 조성의 경우를 Table 1에 나타내었다. 머무른 시간이 길어질수록 피크의 폭이 매우 넓어져서 정확한 k' 값을 측정할 수 없기 때문에 머무른 시간이 너무 긴 것(k' 이 약 10 이상 되는 것)은 조사에서 제외하였다. Polymeric C18 컬럼은 바탕 물질인 실리카 표면에 octadecylsiloxane층이 다리 결합되어 있어서 monomeric C18 컬럼에 비하여 비극성 알킬층이 더 두꺼운 것으로 알려져 있다. 따라서 polymeric C18 컬럼에서는 소수성 상호작용이 monomeric C18 컬럼보다 더 크기 때문에 정지상과 이동상 사이에서의 질량 전이가 느린 것으로 보고된 바 있다.³⁹ 그러나, 정지상이 용질과 상호작용할 수 있는 표면적이 polymeric C18 컬럼에서 가장 적기 때문에 용질의 머무른 시간은 polymeric C18 컬럼에서 가장 짧다. 한편, monomeric C18 컬럼과 monomeric C8 컬럼을 비교하여 보면 알킬 사슬이 짧은 monomeric C8 컬럼에서 보다 빨리 용리됨을 알 수 있다. 그리고 PRP-1 컬럼에서 가장 늦게 용리된다. 이것은 중성인 백금족 금속 아세틸아세톤 킬레이트들은 비극성 정지상과 소수성 상호작용을 할 수 있는 표면적이 커질수록 늦게 용리된다고 해석할 수 있다.

백금족 금속-아세틸아세톤 킬레이트들의 머무름에 미치는 소용매성 효과가 어느 정도인가를 알아보기 위하여 메탄올-물 용매와 아세토니트릴-물 용매에서 식 (8)에 의하여 $\ln k'$ 과 ϕ H₂O의 관계를 도식한 결과 모든 컬럼에서 매우 좋은 직선성을 나타내었다. 대표적으

Table 1. k' of Platinoid Metal Acetylacetonates in 30~70% ACN- H_2O Solvents on Various Columns

column*	chelate	% ACN				
		30%	40%	50%	60%	70%
polymeric C18	Rh	2.04	0.92	0.48	0.27	0.24
	Ir	2.78	1.19	0.59	0.31	0.27
	Pd	3.93	1.61	0.77	0.43	0.34
	Pt	4.12	1.63	0.76	0.40	0.32
monomeric C18	Rh	6.83	3.23	1.63	0.89	0.47
	Ir	9.16	4.21	2.02	1.05	0.55
	Pd	—	6.10	2.87	1.54	0.86
	Pt	—	6.26	2.84	1.47	0.80
monomeric C18	Rh	4.19	2.04	1.18	0.61	0.31
	Ir	5.40	2.50	1.38	0.69	0.36
	Pd	8.13	3.40	1.88	0.97	0.53
	Pt	8.21	3.42	1.85	0.92	0.48
PRP-1	Rh	—	6.20	2.96	1.46	0.94
	Ir	—	8.66	3.91	1.85	1.15
	Pd	—	—	6.08	3.00	1.95
	Pt	—	—	6.92	3.28	2.03

*column temperature : 30°C

로 polymeric C18 컬럼, 메탄올-물 용매의 경우를 Fig. 1에 나타내었다.

한편, 유기 용매의 종류가 바뀌면 용리 순서 및 선택성에 변화가 일어난다. 아세토니트릴-물 조성에서는 $Rh(acac)_3$ 와 $Ir(acac)_3$ 의 분리는 좋은 반면 $Pd(acac)_3$ 와 $Pt(acac)_2$ 의 분리는 매우 좋지 않은 것을 알 수 있다. 30~40% 아세토니트릴 조성에서는 $Rh(acac)_3$, $Ir(acac)_3$, $Pd(acac)_2$, $Pt(acac)_2$ 의 순으로 용리되지만, 50~70% 아세토니트릴 조성하에서는 $Rh(acac)_3$, $Ir(acac)_3$, $Pt(acac)_2$, $Pd(acac)_2$ 순으로 용리된다. 한편, 메탄올-물 조성에서는 $Rh(acac)_3$ 과 $Ir(acac)_3$ 의 분리보다 $Pd(acac)_2$ 와 $Pt(acac)_2$ 의 분리가 조금 더 좋으며 메탄올 조성에 관계없이 $Rh(acac)_3$, $Ir(acac)_3$, $Pt(acac)_2$, $Pd(acac)_2$ 순으로 용리된다.

이것은 백금족 금속-아세틸아세톤 킬레이트들의 기하학적 구조, 용매 및 정지상과의 상호작용의 차이에 의한 것으로 해석할 수 있다. 즉, 반데르 발스 부피나 분자량은 $Rh(acac)_3$ 와 $Ir(acac)_3$ 가 $Pd(acac)_2$ 와 Pt

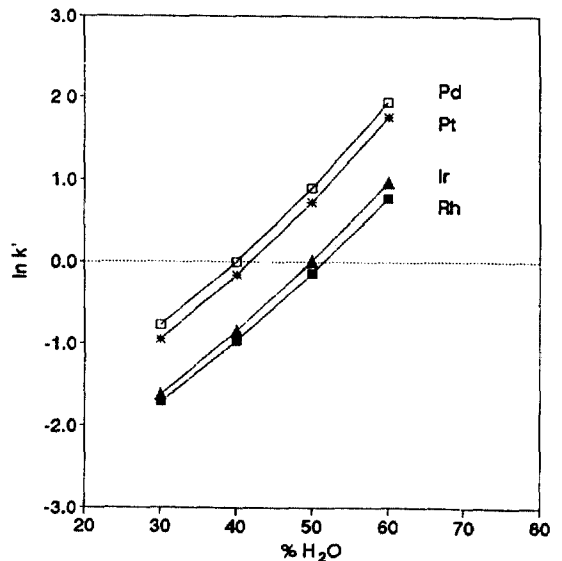


Fig. 1. Plots of $\ln k'$ vs. MeOH- H_2O composition for platinoid metal acetylacetonates on polymeric C18 column.

(acac)₂보다 더 크지만 Rh(acac)₃와 Ir(acac)₃는 팔면체 구조이고 Pd(acac)₂와 Pt(acac)₂는 평면 사각형 구조이므로 비극성 정지상과 접촉할 표면적이 더 많은 평면 사각형 구조의 Pd(acac)₂와 Pt(acac)₂가 팔면체 구조인 Rh(acac)₃와 Ir(acac)₃보다 더 늦게 용리된다고 생각된다. 50% 아세토니트릴 조성에서 Pd(acac)₂와 Pt(acac)₂의 용리순서가 바뀌는데, 이것은 머무름 메카니즘이 이 조성에서 변화하는 것으로 해석할 수 있다.

메탄올과 물의 혼합 용매내에서 메탄올과 물 각각의 성분과 메탄올과 물이 혼합된 복합체 성분 등이 있는데⁴⁰⁻⁴³, 메탄올과 물의 복합체 성분이 존재함으로써 비극성 정지상에 메탄올이 완전히 포화되지 못하고 메탄올의 농도가 증가할수록 비극성 정지상에 흡착되는 메탄올의 양이 증가하게 된다.⁴⁴ 아세토니트릴과 물의 혼합 용액의 경우에도 혼합 용매 내에 존재하는 성분은 아세토니트릴, 물, 복합체 성분이 있는데 아세토니트릴 조성이 50% 이상인 경우 아세토니트릴 자체 회합(self-associated) 성분이 안정하기 때문에, 아세토니트릴의 활동도 변화는 최소화된다.⁴⁷ 그러므로 아세토니트릴의 조성이 50% 이하인 경우 아세토니트릴의 조성이 증가함에 따라 비극성 정지상에 흡착되는 아세토니트릴의 양도 증가하지만, 아세토니트릴의 조성이 50% 이상인 경우에는 비극성 정지상에 흡착되는 아세토니트릴의 양이 거의 일정하게 된다.⁴⁵ 따라서 메탄올-물 용액의 경우 메탄올의 조성이 증가하여도 메탄올 분자는 포화되지 않은 비극성 정지상에 단일층으로 흡착되게 되고, 아세토니트릴-물 용액의 경우 50% 이하에서는 메탄올-물 용액과 마찬가지로 아세토니트릴 분자가 비극성 정지상에 단일층으로 흡착되나 50% 이상에서는 이미 정지상은 아세토니트릴에 의해 포화되어 있으므로 아세토니트릴의 조성이 증가하여도 아세토니트릴은 비극성 정지상에 직접 흡착될 수 없고 이미 흡착되어 있는 아세토니트릴 분자 위에 여러 층으로 흡착되게 된다. 따라서 메탄올-물 용매의 경우 40~80%로 메탄올 조성이 변해도 머무름 메카니즘이 일정하리라고 예상할 수 있으나 아세토니트릴-물 용매의 경우 30~70%로 아세토니트릴의 조성이 변할 때 50% 조성에서 머무름 메카니즘에 변화가 생기리라고 예상되며 실험 결과와 일치한다. 메탄올-물 조성하에서 Pt(acac)₂가 Pd(acac)₂보다 먼저 용리되는 것은 Pt

(acac)₂가 메탄올 조성의 이동상과 강하게 상호작용하는 것으로 생각된다. 메탄올 조성에서 Pt(acac)₂는 첨가 생성물(adduct)을 이루는 것으로 보고되어 있다.⁴⁶

백금족 금속-아세틸아세톤 킬레이트들의 머무름과 에너지 변화와의 관계

RP-HPLC에서 쓰일 수 있는 컬럼의 온도는 5~100℃인데 컬럼의 온도가 증가하면 용매의 점도를 감소시켜 컬럼의 효율을 증대시킬 뿐 아니라³⁹, 온도의 영향을 열역학적 함수와 연관시켜 머무름 메카니즘을 규명하는 데 도움이 된다. 따라서 백금족 금속-아세틸아세톤 킬레이트들을 대상으로 머무름에 미치는 온도의 영향을 알아보기 위하여 van't Hoff plot을 조사하였다. van't Hoff plot이 직선성을 나타낸다면 조사된 온도 범위에서 용질의 머무름은 일정하다.³¹ van't Hoff plot으로부터 정지상에 대한 친화도도 알 수 있다.

본 연구에서는 백금족 금속-아세틸아세톤 킬레이트들이 온도에 따라 머무름 메카니즘이 변화하는지, 각 컬럼에 대한 친화도가 어떻게 다른지를 조사하였다.

각 이동상의 조성에서 온도 변화에 따른 각 용질들의 ln k'을 식 (4)에 따라 절대 온도의 역수를 독립 변

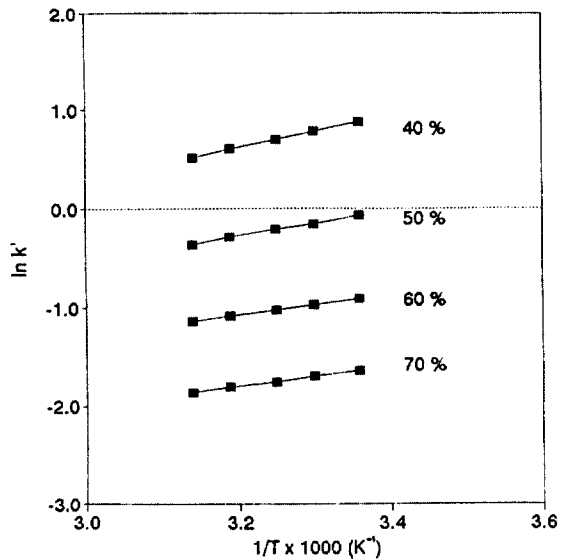


Fig. 2. van't Hoff plots for rhodium acetylacetonate in various MeOH-H₂O solvents on polymeric C18 column.

수로 하여 선형 회귀 분석한 결과, van't Hoff plot은 모든 시료에 대해 아주 좋은 직선성을 보여 주었다. 따라서 메탄올-물, 아세트니트릴-물 시스템의 경우 25~45°C의 온도 범위에서 백금족 금속-아세틸아세톤 킬레이트들의 머무름 메커니즘이 일정함을 알 수 있다. Pt(acac)₂의 경우를 Fig. 2에 나타내었다. 기울기 ($-\Delta H^\circ / R$)로부터 전이 엔탈피 변화를 구하고 절편 ($\Delta S^\circ / R + \ln \Phi$)으로부터 전이 엔트로피 변화를 각각 구하였다. 대표적으로 polymeric C18 컬럼, 메탄올-물 용매의 경우를 Table 2에 나타내었다. 전이 엔트로피값

을 구하기 위해서는 컬럼 내의 정지상과 이동상의 부피비인 상비(Φ)를 알아야 한다. 상비를 계산하기 위해서는 각 용매 조성에서 컬럼내의 정지상과 이동상의 부피를 알아야 하는데 본 연구에서는 실험적으로 결정된 t_0 즉, 각 조건에서 시료를 녹인 메탄올의 용리 시간으로부터 이동상의 부피를 계산하였고, 전체 컬럼의 부피에서 이동상의 부피를 뺀 나머지를 정지상의 부피로 하였다. 이와 같은 방법으로 메탄올-물과 아세트니트릴-물 용액의 각 조성에서 구한 상비를 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 보면 유기 용매의 분율이 증가할

Table 2. $\ln k'$, $-\Delta H^\circ$ and $-\Delta S^\circ$ for Platinoid Metal Acetylacetonates in 40~70% MeOH-H₂O Solvents on Polymeric C18 Column

	Column Temp. $1/T \times 10^3$ (K ⁻¹)					r^*	$-\Delta H^\circ$ (kcal/mol)	$-\Delta S^\circ$ (cal/mol · K)
	3.36	3.30	3.25	3.19	3.14			
70% MeOH								
Rh	-1.650	-1.701	-1.767	-1.817	-1.873	0.9979	2.030	8.902
Ir	-1.551	-1.604	-1.655	-1.727	-1.784	0.9981	2.130	9.034
Pd	-0.683	-0.777	-0.906	-1.023	-1.137	0.9978	4.168	14.143
Pt	-0.853	-0.946	-1.071	-1.196	-1.303	0.9979	4.155	14.436
60% MeOH								
Rh	-0.914	-0.975	-1.032	-1.092	-1.149	0.9998	2.213	7.744
Ir	-0.783	-0.845	-0.908	-0.968	-0.968	0.9993	2.244	7.891
Pd	0.148	0.000	-0.140	-0.267	-0.393	0.9993	4.877	14.900
Pt	-0.026	-0.166	-0.312	-0.437	-0.555	0.9989	4.806	14.999
50% MeOH								
Rh	-0.065	-0.154	-0.215	-0.290	-0.364	0.9993	2.656	7.834
Ir	0.102	0.002	-0.064	-0.143	-0.220	0.9990	2.856	8.178
Pd	1.083	0.910	0.756	0.600	0.456	0.9997	5.657	15.634
Pt	0.914	0.737	0.584	0.426	0.281	0.9997	5.705	16.132
40% MeOH								
Rh	0.881	0.786	0.702	0.607	0.523	0.9999	3.237	7.582
Ir	1.086	0.983	0.892	0.791	0.701	0.9999	3.480	7.989
Pd	2.150	1.952	1.766	1.584	1.415	0.9996	6.647	16.521
Pt	1.977	1.774	0.590	1.404	1.237	0.9997	6.692	17.018

*correlation coefficient

Table 3. Phase Ratios of Polymeric and Monomeric C18 Columns at Various Mobile Phase Compositions

Composition (v/v%)	Phase Ratio, Φ			
	polymeric C18		monomeric C18	
	ACN	MeOH	ACN	MeOH
70	—	0.548	—	0.555
60	0.515	0.546	0.507	0.536
50	0.507	0.484	0.478	0.520
40	0.484	0.461	0.450	0.450
30	0.460	—	0.410	—

수축 상비가 증가하는 것을 알 수 있다. 이것은 유기 용매의 분율이 증가할수록 비극성 알킬 사슬이 팽창하여 컬럼내의 정지상의 부피가 증가하는 것을 의미한다. 이것은 정지상이 이동상의 조성에 따라 팽창하거나 수축한다는 통계 역학 모델³²과 일치한다.

컬럼의 변화에 따라 용질의 정지상에 대한 친화도가 어떻게 달라지는가를 알아보기 위하여 polymeric C18 컬럼과 monomeric C18 컬럼에서 백금족 금속-아세틸

아세톤 킬레이트들의 전이 엔탈피 변화를 Table 4에 비교하였다. Table 4에서 보면 polymeric C18 컬럼이 monomeric C18 컬럼보다 전이 엔탈피 변화값이 더 큼을 알 수 있다. 이것은 백금족 금속-아세틸아세톤 킬레이트들의 정지상에 대한 친화도가 polymeric C18 컬럼에서 더 크다는 것을 의미한다. 머무름 시간은 같은 온도 및 이동상에서 monomeric C18 컬럼보다 polymeric C18 컬럼에서 더 짧은데, 이것은 정지상이 용질과 상호 작용하는 표면적이 polymeric C18 컬럼이 더 적기 때문이다. 또, 엔트로피 변화값은 엔탈피 변화값에 비해 무시할 수 있을 정도로 작음을 알 수 있다.

이동상의 조성 변화에 따라 용질의 머무름 메커니즘이 변화되는가의 여부를 알아보기 위하여 엔탈피-엔트로피 상쇄 현상을 조사하였다. 기준 온도는 정확도를 높이기 위하여 실험 온도들의 조화 평균(harmonic mean)을 이용하여 계산하였다. 본 실험에서 사용한 온도들의 조화 평균은 35°C이므로 식 (7)에 의하여 35°C에서의 $\ln k'$ 과 $-\Delta H^\circ$ 의 관계를 메탄올의 부피%를 40~70%까지 변화시키면서 조사하였다. $-\Delta H^\circ$ 를 독립변수로 하여 monomeric C18 컬럼에서 백금족 금속-아세틸아세톤 킬레이트들에 대하여 회귀 분석한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

Table 4. Standard Transfer Enthalpy Values of Platinoid Metal Acetylacetonates on Polymeric and Monomeric C18 Columns

	Rh(acac) ₃		Ir(acac) ₃		Pd(acac) ₂		Pt(acac) ₂	
	%MeOH P-C18*	M-C18**	P-C18	M-C18	P-C18	M-C18	P-C18	M-C18
70%	2.030	1.211	2.130	1.283	4.168	2.911	4.155	2.842
60%	2.123	1.804	2.244	1.901	4.878	3.840	4.805	3.756
50%	2.656	2.068	2.856	2.227	5.657	4.594	5.705	4.547
40%	3.237	2.672	3.480	2.954	6.647	5.707	6.692	5.728

	%ACN		P-C18		M-C18		P-C18		M-C18	
	P-C18	M-C18	P-C18	M-C18	P-C18	M-C18	P-C18	M-C18	P-C18	M-C18
60%	2.170	1.443	2.274	1.558	3.153	1.963	3.167	2.046	3.002	1.988
50%	1.700	1.144	1.884	1.389	2.919	1.806	3.114	2.424	3.114	2.424
40%	1.603	1.090	1.924	1.440	3.115	2.101	3.114	2.424	3.114	2.424
30%	1.197	0.746	1.641	1.254	3.367	2.488	3.769	2.853	3.769	2.853

*P-C18: polymeric C18 column

**M-C18: monomeric C18 column

$$\ln k'_{308\text{K}} = -0.761 + 0.661(-\Delta H^\circ) \quad (9)$$

$$n = 16, \quad r^2 = 0.727$$

이것을 Fig. 3에 나타내었다. 식 (9)와 Fig. 3에서 보듯이 뚜렷한 직선 관계를 볼 수 없었다. 따라서, 팔면체 구조인 Rh(acac)₃와 Ir(acac)₃, 평면 사각형 구조인 Pd(acac)₂와 Pt(acac)₂에 대하여 각각 compensation plot을 구한 결과를 Fig. 4와 5에 나타내었다. Rh(acac)₃와 Ir(acac)₃에 대해 회귀 분석한 결과는

$$\ln k'_{308\text{K}} = -2.434 + 1.637(-\Delta H^\circ) \quad (10)$$

$$n = 8, \quad r^2 = 0.954$$

이며, Pd(acac)₂와 Pt(acac)₂에 대하여 회귀 분석한 결과는

$$\ln k'_{308\text{K}} = -2.346 + 0.968(-\Delta H^\circ) \quad (11)$$

$$n = 8, \quad r^2 = 0.982$$

이다. Fig. 4, 5와 식 (10), (11)로부터 상쇄 현상이 있는 것으로 볼 수 있다. 메탄올-물 용매의 경우 polymeric C18 컬럼도 각각에 대하여 회귀 분석하면 마찬가지로의 결과를 나타낸다.

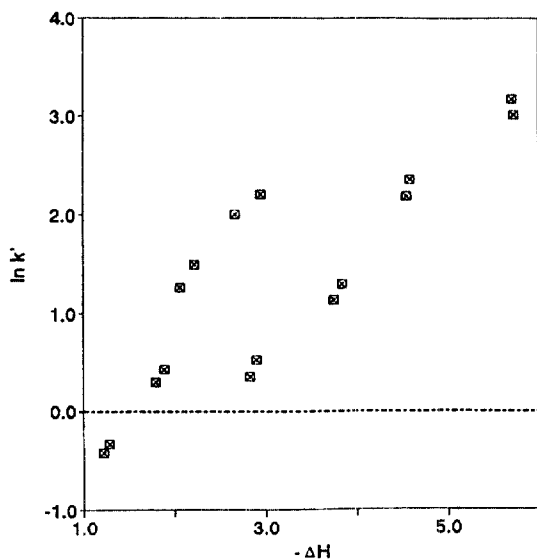


Fig. 3. Plot of $\ln k'$ vs. $-\Delta H^\circ$ for platinumoid metal acetylacetonates in 40~70% MeOH-H₂O solvents.

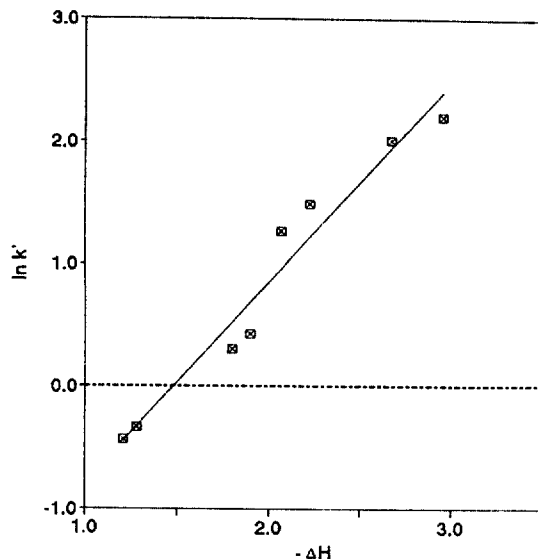


Fig. 4. Plot of $\ln k'$ vs. $-\Delta H^\circ$ for rhodium and iridium acetylacetonates in 40~70% MeOH-H₂O solvents.

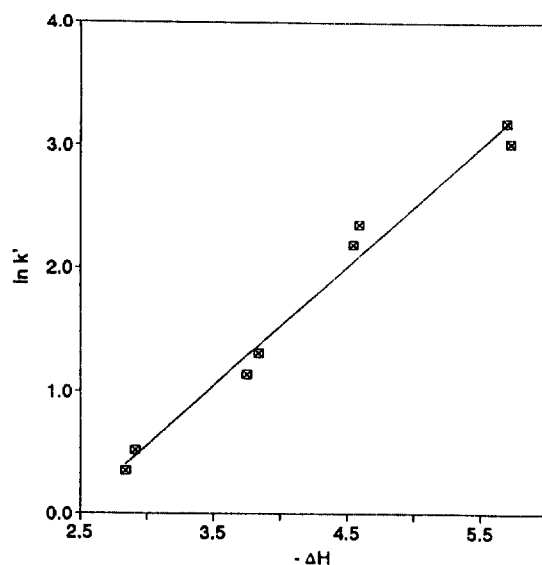


Fig. 5. Plot of $\ln k'$ vs. $-\Delta H^\circ$ for palladium and platinum acetylacetonates in 40~70% MeOH-H₂O solvents.

4 가지 시료 :

$$\ln k'_{308K} = -2.166 + 0.540(-\Delta H^\circ) \quad (12)$$

$n = 16, \quad r^2 = 0.589$

Rh(acac)₃와 Ir(acac)₃ :

$$\ln k'_{308K} = -5.149 + 1.810(-\Delta H^\circ) \quad (13)$$

$n = 8, \quad r^2 = 0.939$

Pd(acac)₂와 Pt(acac)₂ :

$$\ln k'_{308K} = -5.605 + 1.126(-\Delta H^\circ) \quad (14)$$

$n = 8, \quad r^2 = 0.990$

위의 결과들로부터 볼 때 메탄올-물 용매의 조성이 40~70%로 변할 때, 팔면체 구조인 Rh(acac)₃와 Ir(acac)₃, 평면 사각형 구조인 Pd(acac)₂와 Pt(acac)₂은 각각 그 머무름 메카니즘이 일정함을 알 수 있다.

아세토니트릴-물 용매의 경우 조성이 30~60%로 변할 때 compensation plot을 polymeric C18 컬럼과 monomeric C18 컬럼에 대해 다음에 구하였다. polymeric C18 컬럼의 경우는

4 가지 시료 :

$$\ln k'_{308K} = -0.457 + 0.173(-\Delta H^\circ) \quad (15)$$

$n = 16, \quad r^2 = 0.023$

Rh(acac)₃와 Ir(acac)₃ :

$$\ln k'_{308K} = -3.338 + (-1.968)(-\Delta H^\circ) \quad (16)$$

$n = 8, \quad r^2 = 0.586$

Pd(acac)₂와 Pt(acac)₂ :

$$\ln k'_{308K} = -7.801 + 2.844(-\Delta H^\circ) \quad (17)$$

$n = 8, \quad r^2 = 0.477$

로 나타난다.

monomeric C18 컬럼의 경우는

4 가지 시료 :

$$\ln k'_{308K} = -0.463 + 0.451(-\Delta H^\circ) \quad (18)$$

$n = 16, \quad r^2 = 0.090$

Rh(acac)₃와 Ir(acac)₃ :

$$\ln k'_{308K} = -0.778 + 1.137(-\Delta H^\circ) \quad (19)$$

$n = 8, \quad r^2 = 0.728$

Pd(acac)₂와 Pt(acac)₂ :

$$\ln k'_{308K} = -3.388 + 2.180(-\Delta H^\circ) \quad (20)$$

$n = 8, \quad r^2 = 0.704$

로 나타난다.

식 (15)~(20)에서 보듯이 아세토니트릴-물 용매에 서는 팔면체 구조인 Rh(acac)₃와 Ir(acac)₃, 평면 사각형 구조인 Pd(acac)₂와 Pt(acac)₂에 대하여 각각 회귀 분석을 수행한 결과 상관 관계가 거의 없음을 알 수 있다. 이러한 결과로 보았을 때 아세토니트릴-물 용매의 조성이 30~60% 변할 때 백금족 금속-아세틸아세톤 킬레이트들의 기하학적 구조에 따라 머무름 메카니즘이 일정하다고 말할 수 없다. 따라서 백금족 금속-아세틸아세톤 킬레이트들의 머무름 메카니즘은 아세토니트릴-물 시스템의 경우가 메탄올-물 시스템에서보다 복잡한 것으로 생각할 수 있다.

백금족 금속-아세틸아세톤 킬레이트들의 최적 분리 조건. 메탄올-물 용매와 아세토니트릴-물 용매를 비교하여 보았을 때, 아세토니트릴-물 용매 조건에서는

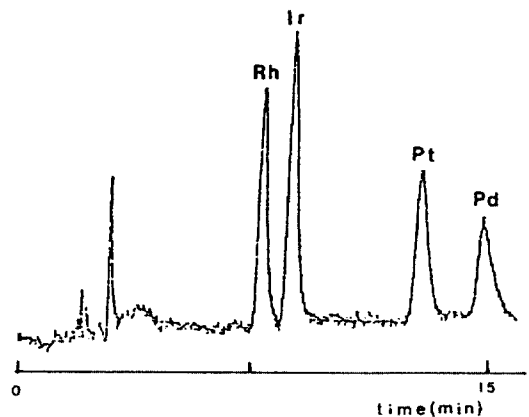


Fig. 6. Chromatogram of platinoid metal acetylacetonates.

Column : polymeric C18 column
 Solvent : 40% MeOH
 Detection Wavelength : 280nm
 Temperature : 45°C

Rh(acac)₃와 Ir(acac)₃는 50% ACN 이하에서 바탕선 분리가 되었으나 Pd(acac)₂와 Pt(acac)₂가 30% ACN 이하가 되어야 약간 분리된다. 메탄올-물 용매에서는 40% MeOH 이하에서 4 가지 시료들 모두 바탕선 분리가 되었다. 컬럼의 변화에 따라 비교하여 보면, PRP-1 컬럼의 선택성은 다른 컬럼들보다 약간 우수하나 머무른 시간이 너무 길어 좋지 못하고, polymeric C18 컬럼에서 monomeric C18 컬럼과 monomeric C18 컬럼에 비해서 용질의 머무른 시간이 짧다. 온도의 변화에 대해서도 선택성의 차이는 거의 없으나 온도가 증가할수록 머무른 시간이 짧아진다. 따라서, polymeric C18 컬럼, 40% MeOH, 45℃에서 4 가지 시료가 $1 \leq k' \leq 5$ 의 범위에 들어가면서 바탕선 분리가 되는 최적 분리 조건이 된다. Fig. 6에 크로마토그램을 나타내었다.

4. 결론

메탄올-물 및 아세트니트릴-물 용액을 이동상으로 하는 역상 액체 크로마토그래피에서 백금족 금속-아세틸아세톤 킬레이트들의 용리 거동을 연구한 결과 다음과 같은 몇 가지 결론을 얻었다.

1. 역상 액체 크로마토그래피에서 백금족 금속-아세틸아세톤 킬레이트들의 머무름에 소용매성 효과가 크게 작용함을 알았다.
2. 팔면체 구조인 Rh(acac)₃, Ir(acac)₃보다는 평면 사각형 구조인 Pd(acac)₂, Pt(acac)₂가 비극성 정지상과 상호 작용할 수 있는 표면적이 더 크므로 더 늦게 용리된다. 따라서 킬레이트의 기하학적 구조가 머무름에 많은 영향을 준다는 것을 알았다.
3. 컬럼의 변화에 대한 용리 순서 및 선택성의 변화는 없었으나 용매 시스템의 변화에 대해서는 용리 순서 및 선택성의 변화가 있음을 알았다.
4. 컬럼의 온도를 25~45℃까지 변화시키면서 van't Hoff plot을 조사한 결과 매우 좋은 직선성($r > 0.99$)을 보임으로써 온도 변화에 따른 머무름 메카니즘이 일정함을 알았다.
5. 각 용매 시스템의 조성 변화에 따라서 머무름 메카니즘이 변하는가를 알아보기 위하여 엔탈피-엔트로피 상쇄 현상을 관찰하였다. 메탄올-물 용매에서는 팔면체 구조인 Rh(acac)₃, Ir(acac)₃와 평면 사각형 구조인 Pd(acac)₂, Pt(acac)₂는 각각 그 머무름 메카니즘이 일정함을 알았다. 아세트니트릴-물 용매에서

는 엔탈피-엔트로피 상쇄 현상이 관찰되지 않았으므로 머무름 메카니즘이 복잡함을 알았다.

6. 바탕선 분리가 되는 최적 분리 조건은 40% MeOH, polymeric C18 컬럼, 45℃임을 알았다.

감사의 글

이 연구는 '91년 사회주의권 대학 협력연구 학술연구 조성비'로 수행된 것입니다. 이에 연구자들은 교육부에 감사를 드립니다.

인용문헌

1. R. L. Austermann, D. R. Denley, D. W. Hart, P. B. Himelfarb, R. M. Irwin, M. Narayana, R. Szentirmay, S. C. Tang and R. C. Yeates, *Anal. Chem.*, **59**, 68R(1987).
2. A. M. J. Fichtinger-Schepman, J. L. van der Veer, J. H. J. den Hartog, P. H. M. Lohman and J. Reedijk, *Biochem.*, **24**, 707(1985).
3. K. M. Kost, D. E. Bartak, B. Kazee and T. Kuwana, *Anal. Chem.*, **62**, 151(1990).
4. S. Ichinoki, N. Hongo and M. Yamazaki, *Anal. Chem.*, **60**, 2099(1988).
5. V. Hordge, M. Stallard, M. Koide and E. D. Goldberg, *Anal. Chem.*, **58**, 616(1986).
6. H. Niskavaara and E. Kontas, *Anal. Chim. Acta*, **231**, 273(1990).
7. M. R. Plantz, J. S. Fritz, F. G. Smith and R. S. Houk, *Anal. Chem.*, **61**, 149(1989).
8. Z. Zhao and H. Freiser, *Anal. Chem.*, **58**, 1498(1986).
9. I. P. Alimarin, E. M. Basova, T. A. Bol'shova and V. M. Ivanove, *Zh. Anal. Khim.*, **41**, 5(1986).
10. B. R. Willford and H. Veening, *J. Chromatogr.*, **156**, 61(1982).
11. G. Nikless, *J. Chromatogr.*, **313**, 129(1985).
12. J. M. O'Laughlin, *J. Liq. Chromatogr.*, **7(S-1)**, 127(1984).
13. R. D. Rocklin, *Anal. Chem.*, **56**, 1959(1984).
14. P. C. Uden, D. M. Parees and F. H. Walters, *Anal. Lett.*, **8**, 795(1975).
15. E. C. Gaetani, F. Laureri, A. Mangia and G. Porolari, *Anal. Chem.*, **48**, 1725(1976).
16. F. H. Walters, *Anal. Lett.*, **A15**, 1031(1982).
17. J. F. K. Huber, J. C. Kraak and H. Veening, *Anal.*

- Chem.*, **44**, 1554(1972).
18. C. A. Tolinche and T. H. Risby, *J. Chromatogr. Sci.*, **16**, 448(1978).
19. R. C. Gurira and P. W. Carr, *J. Chromatogr. Sci.*, **21**, 461(1982).
20. K. H. König, H. U. Ehmcke, G. Schneeweis and B. Steinbrech, *Z. Anal. Chem.*, **297**, 411(1979).
21. B. Steinbrech and K. H. König, *Z. Anal. Chem.*, **316**, 685(1983).
22. B. Steinbrech, G. Schneeweis and K. H. König, *Z. Anal. Chem.*, **311**, 499(1982).
23. R. F. Borch, J. H. Markovitz and M. E. Pleazants, *Anal. Lett.*, **B12**, 917(1979).
24. S. J. Bannister, L. A. Sternson and A. J. Repta, *J. Chromatogr.*, **173**, 333(1979).
25. B. Wenclawiak and F. Bickmann, *Bunseki Kagaku*, **33**, E67(1984).
26. M. C. Gill, Y. T. Shih and P. W. Carr, *Talanta*, **33**, 293(1989).
27. B. J. Muller and R. J. Lovett, *Anal. Chem.*, **57**, 2693(1985).
28. B. J. Muller and R. J. Lovett, *Anal. Chem.*, **59**, 1405(1987).
29. Cs. Horváth, W. Melander, I. Molnar, *J. Chromatogr.*, **125**, 129(1976).
30. W. R. Melander and Cs. Horváth, "High-Performance Liquid Chromatography, Advances and Perspectives", Academic Press, New York, 1964.
31. S. A. Cole and J. G. Dorsey, *Anal. Chem.*, **64**, 1317(1992).
32. D. E. Martire and R. E. Boehm, *J. Phys. Chem.*, **87**, 1045(1983).
33. K. A. Dill, *J. Phys. Chem.*, **91**, 1980(1987).
34. R. R. Krug, W. G. Hunter and R. A. Grieger, *J. Phys. Chem.*, **80**, 2335(1976).
35. W. Melander, D. E. Campbell and Cs. Horváth, *J. Chromatogr.*, **158**, 215(1978).
36. R. J. Laub and S. J. Madden, *J. liq. Chromatogr.*, **8(1)**, 187(1985).
37. F. Vlacil and V. Hamplova, *Collection Czechoslovak Chem. Commun.*, **50**, 2221(1985).
38. W. R. Melander, B. -K. Chen and Cs. Horváth, *J. Chromatogr.*, **185**, 99(1979).
39. W. R. Melander and Cs. Horváth, "High-Performance Liquid Chromatography, Advances and Perspectives", Academic Press, New York, 1980.
40. W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 543(1983).
41. W. L. Jorgensen and J. D. Madura, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1407(1983).
42. E. D. Katz, C. H. Lochmuller and R. P. W. Scott, *Anal. Chem.*, **61**, 349(1989).
43. T. Kowalska, *Chromatographia*, **27**, 628(1989).
44. T. Braumann, *J. Chromatogr.*, **373**, 191(1986).
45. P. L. Zhu, *Chromatographia*, **21**, 229(1986).
46. R. C. Mehrotra and D. P. Gaur, "Metal β -diketonates and Allied Derivatives", Academic Press, New York, 1978.
47. D. L. Rowlen and J. M. Harris, *Anal. Chem.*, **63**, 964(1991).