

C₁₈ 정지상으로 구성된 역상 액체 크로마토그래피에서 용질전이의 열역학적 특성측정

鄭元朝* · 康英烈 · 姜景遠 · 琴榮翊

인하대학교 이과대학 화학과

(1999. 7. 6 접수)

The Measurements of Thermodynamic Properties for the Solute Transfer in RPLC with a C₁₈ Stationary Phase

Won Jo Cheong*, Young-Ryul Kang, Gyoung-Won Kang, and Young-Ik Keum

Department of Chemistry, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received July 6, 1999)

요 약. 이 연구에서는 리간드 밀도가 높은 C₁₈ 정지상을 이용하여 30/70, 40/60, 50/50, 60/40, 70/30, 그리고 80/20 (v/v %) 메탄올/물 이동상으로 25, 30, 35, 40, 45와 50 °C에서 benzene, toluene, ethylbenzene, phenol, acetophenone의 머무름 시간 자료를 얻었다. 이 자료로부터 van't Hoff 그래프를 그려 용질이 이동상에서 정지상으로 전이할 때 동반되는 엔탈피와 엔트로피 변화를 구하였다. 동공형성효과가 이동상과 정지상 간 용질분배에 주요한 인자임을 알았고 물의 함량이 높은 이동상에서는 소수성효과도 중요해 짐을 알았다. 또한 Shodex C18-5B 정지상은 부분적으로 흡착 메커니즘을 따르는 고밀도 고분자 형태 정지상인 것으로 결론을 내렸다.

ABSTRACT. We have obtained retention data of benzene, toluene, ethylbenzene, phenol, and acetophenone at 25, 30, 35, 40, 45 and 50 °C in 30/70, 40/60, 50/50, 60/40, 70/30, and 80/20 (v/v %) methanol/water eluents using a C₁₈ phase with a high ligand density. We drew van't Hoff plots from the data, and computed enthalpies and entropies of solute transfer from the mobile to the stationary phase. The cavity formation effect was found the major factor that governs the solute distribution between the mobile and stationary phases. The hydrophobic effect became significant in highly aqueous mobile phases. We also concluded that the Shodex C18-5B stationary phase was a polymer-like phase with a high ligand density, and followed a partially adsorption-like mechanism.

서 론

역상 액체 크로마토그래피는 액체 크로마토그래피 분야 중에서 가장 널리 사용되는 방법이다.¹ 용질체류 메커니즘은 아직도 논란이 계속되고 있지만 흡착보다는 분배에 의한 메커니즘이 지지를 받는 추세이다.^{2,6}

용질체류에 미치는 온도 효과에 대한 연구들은 이전에도 어느 정도 수행되어 왔다. 직선적인 van't Hoff 그래프가 전형적인 역상 액체 크로마토그래피 시스템을 이용한 실험에서 얻어졌다.^{7,11} 이들 연구에서 이동상-정지상 간 용질전이 엔탈피 값(ΔH^\ddagger)들은 van't Hoff 그래

프의 기울기로부터 구해져 보고되었으나, 용질전이 엔트로피 값(ΔS^\ddagger)들은 사용된 컬럼들의 상부피비 계산의 불확실성 때문에 대개 보고되지 않았다. 한 연구에서는 컬럼 제작사가 제공한 정보에 따라 상부피비를 구하고 ΔS^\ddagger 값을 계산하기도 하였다. 역상 액체 크로마토그래피에 대한 온도효과 연구에서 비직선적인 van't Hoff 그래프도 관찰되었다.^{12,13} 비직선적인 van't Hoff 그래프는 온도에 따른 용질체류 메커니즘의 변화에 기인하는 것으로 믿어지고 있다. 온도범위가 45 °C 이상인 경우 종종 van't Hoff 그래프의 비직선성이 관찰된다. GC

기술을 이용하여 용매와 접하지 않은 정지상에 대하여 van't Hoff 그래프의 꺾임점이 약 22 °C인 것을 관찰한 보고가 있다.^{13,14} 이러한 정지상의 상전이 현상은 정지상 밀도가 낮은 경우보다 높은 경우에 ($4 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 이상) 두드러지게 관찰되는 경향이 있다.¹² Cole과 Dorsey는 비직선성 van't Hoff 그래프를 주계되는 정지상의 상전이 현상은 리간드 밀도가 약 $3.0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 이상인 경우에 20-30 °C 범위에서 일어나며 정지상의 리간드 밀도가 높을수록 상전이 온도가 높아지는 경향이 있으며 상전이 온도보다 높은 온도 영역에서 측정할 경우 직선적인 van't Hoff 그래프를 얻게 됨을 밝혀냈다.²¹

역상 액체 크로마토그래피를 이용한 용질체류에 미치는 온도효과 연구는 최근 특이한 경향을 보이는 시스템, 예를 들면 크기가 거의 비슷하고 구조가 약간씩 다른 경우에도 독특하게 다른 van't Hoff 그래프 양상을 보이는 alkaloids,²² β -cyclodextrin이 첨가된 이동상을 사용할 경우 비직선적 van't Hoff 그래프의 양상을 보이는 steroids,²³ 광활성 정지상을 이용한 enantiomer들의 분리,^{24,25} 다양한 크기와 모양을 지닌 PAHs (polynuclear aromatic hydrocarbons),²⁶ 그리고 이온 크로마토그래피에 대한 온도효과 연구²⁷에까지 미치고 있다.

일련의 동족계열 용질들은 어떤 정지상 및 이동상 조건에서 물질 분리가 잘 될 것인지 여부를 결정하기 위하여 사용되곤 한다. 경우에 따라서는 역상 액체 크로마토그래피 정지상의 성질을 연구하는데 쓰이기도 한다. Tchaplá 등은 이를 이용하여 용질들이 정지상에 침투하는 형태로 머무른다는 것을 보여 주었다.⁸ Issaq 등은 이를 이용하여 용질의 체류에 미치는 엔탈피 및 엔트로피의 기여도를 연구하였다.¹⁰ 그들은 정지상 리간드의 사슬길이에 무관하게 용질체류 엔탈피 및 엔트로피의 크기가 용질의 사슬길이(탄소 수)에 직선적으로 비례한다는 결론을 내렸다. Goldberg 등은 31개의 역상 정지상의 성질을 비교 조사하였으며 동족계열 용질들의 분리능력에 있어 가장 영향을 크게 미치는 것은 리간드 밀도임을 밝혔다.²⁸ Sentell 등은 메틸렌 그룹이 반복되는 동족계열 용질뿐만 아니라, phenylene 그룹이 반복되는 막대형(rod-like) 동족계열 용질과 fused ring 그룹이 반복되는 판형(plate-like) 동족계열 용질들의 선택도(용질 분리능력)에 미치는 온도효과를 조사하였으며 판형>막대형>사슬형 동족계열 순으로 온도변화

에 따른 선택도 개선능력이 큰 것을 관찰하였다.²⁹

Yamamoto 등은 여러 C₁₈ 컬럼에서 퓨린 계열의 용질들이 이동상에서 정지상으로 전이하는데 동반되는 용질전이 엔탈피와 엔트로피를 구하여 비교하였고 열역학적 체류 특성이 C₁₈ 정지상 선택에 매우 크게 의존한다는 것을 밝혔다.⁴ 그들은 또한 퓨린의 체류에 있어서 여러 C₁₈ 컬럼에 대하여 엔탈피-엔트로피 상쇄효과(enthalpy-entropy compensation)가 존재함을 관찰하였다. 최근에, Bell은 carotenoid들에 대하여 C₁₈, C₃₀과 C₃₂ 정지상에서 온도에 따른 크로마토그래피 체류의 영향을 연구하여 C₁₈ 정지상에서 모든 용질들이 직선적 van't Hoff 그래프 경향성을 보이는 반면 C₃₀과 C₃₂ 정지상에서는 온도 변화에 따라 다양한 체류 경향성을 보임을 관찰하였다.³⁰ McGuffin 등은 ODS 정지상을 사용한 역상 액체 크로마토그래피에서 메틸렌과 benzene 동족계열의 열역학적 특성을 측정하였고 정지상 밀도가 낮은 경우 ΔH^\ddagger 는 작고 상대적으로 온도에 영향을 받지 않으며, 반면에 정지상의 밀도가 높은 ODS 정지상에선 온도 변화에 의해 상당히 영향을 받는다는 것을 밝혔다.³¹

이처럼 상당한 양의 용질체류에 미치는 온도효과 연구가 보고되어 있고, 특히 동족계열 용질들을 이용한 연구도 있지만, 이들 연구는 대체적으로 정지상의 온도에 따른 성질변화나, 용질체류에 관계되는 열역학적인 함수의 증가나 감소 또는 상대적인 비교 등과 이동상 또는 정지상 차이에 의한 비교라는 정성적인 논의에 국한되어 있으며, 이를 이용한 용질-용매 간 상호작용의 규명이라는 차원에는 이르지 못하고 있다.

크로마토그래피 머무름 자료(capacity factor)가 이동상과 정지상간 용질의 평형분포에 잘 적용되고 용질분포가 각 상에서의 용질-용매 상호작용과 명확히 연관되기 때문에 크로마토그래피는 용질-용매 간 열역학적 상호작용에 관한 정보를 얻기에 알맞은 분야이다. 한 상에서의 열역학적인 용질-용매 상호작용들을 측정하는 것은 기체 크로마토그래피 방법이 좋다. 기체 크로마토그래피에서는 기체 이동상이 무시해도 좋을 정도의 역할을 하기 때문에 정지상에서의 용질-용매 상호작용이 용질체류를 결정한다. 그러나 기체 크로마토그래피 정지상 액체는 대개 점도가 큰 고분자성 물질로서 일반적인 용질-용매 상호작용 관찰의 대상이 되지 못한다. 용질-용매 상호작용에서 관찰의 대상으로 관심을 끄는 것은 오히려 액체 크로마토그래피 이동상 용매 안에서

의 용질-용매 상호작용이다.

용질의 컬럼내 머무름 시간 측정에 근거한 열역학적 함수 값에는 이동상뿐만 아니라 정지상에서의 용질-용매 상호작용 효과도 포함되어 있다. 또한 정지상의 성질이 이동상의 변화에 따라 어느 정도 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 따라서 순수한 이동상에서의 용질-용매 상호작용 효과를 분리하여 고찰하는 것이 쉽지 않다. 용매와 용질간의 열역학적인 상호작용에 관한 정보는 액체 크로마토그래피를 이용한 용질의 머무름 시간을 여러 온도에 대해서 측정함으로써 얻을 수 있다. 본 연구에서는 C_{18} 리간드 밀도가 높은 Shodex C18-5B 컬럼과 메탄올/물 이동상으로 이루어진 크로마토그래피 시스템에서 용질전이의 열역학적 특성을 측정하고 조사하였다.

이 론

용량인자(capacity factor) k' 는 용질의 컬럼내 머무름 시간 t_r 과 이동상 용매의 컬럼내 머무름 시간 t_0 로부터 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$k' = \frac{t_r - t_0}{t_0} \quad (1)$$

선택도(selectivity ratio) α 는 두 용질의 k' 값으로부터 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$\alpha = \frac{k'_A}{k'_B} \quad (2)$$

용질의 정지상 대 이동상간 평형 분배상수 K 는 k' 과 다음과 같은 관계가 있다.

$$K = \frac{C_s}{C_m} \quad (3)$$

$$k' = K \frac{V_s}{V_m} = K\Phi \quad (4)$$

C_s , C_m 은 각각 평형 분배된 용질의 정지상 및 이동상에서의 몰농도이고 V_s , V_m 은 각각 정지상과 이동상의 부피이다. 상부피비 Φ 는 정지상 부피를 이동상 부피로 나눈 값이다. (4) 식에 따르면 용질 평형분배상수 K 는 실험적으로 용질의 컬럼내 머무름 시간을 측정하고 상부피비를 알면 구할 수 있다. 반면 용질 평형분배상수 K 는 이동상에서 정지상으로 용질이 이동할 때 동반되는 표준자유에너지 변화, ΔG° 와 다음과 같은 관계가 있다.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (5)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (6)$$

(4), (5), (6) 식을 정리하여 $\ln k'$ 에 대한 표현식을 구하면 다음과 같다.

$$\ln k' = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} + \ln \Phi \quad (7)$$

ΔH° 와 ΔS° 는 각각 용질이 이동상에서 정지상으로 이동하는 과정에 대한 표준엔탈피 및 표준엔트로피이다. Φ 는 상부피비이고 R 은 기체상수이다. ΔH° 와 ΔS° 가 온도에 무관하게 일정한 값을 가진다면 $\ln k'$ 대 $1/T$ 의 그래프는 직선을 보이고 그 기울기는 $-\Delta H^\circ/R$, 그 절편은 $\Delta S^\circ/R + \ln \Phi$ 값을 나타낼 것이다.

실 험

시약 및 기기. 용질로 사용한 시약은 benzene, toluene, ethylbenzene, phenol, acetophenone으로 Aldrich (Milwaukee, USA)에서 구입하였다. 크로마토그래피 용매로는 Fisher(Pittsburgh, USA)의 HPLC용 메탄올과 물을 한번 필터로 거른 후 정제 없이 사용하였다.

액체 크로마토그래피에 사용한 실험장치는 Shimadzu(Tokyo, Japan) HPLC system을 사용하였다. 펌프로는 Shimadzu(Tokyo, Japan) 10AD 펌프, 시료주입 장치는 Shimadzu(Tokyo, Japan) SIL-10A Auto-Injector를 사용하였다. 온도조절 장치는 Shimadzu(Tokyo, Japan) CTO-10AC Column Oven을 사용하였다. 펌프에서 시료주입기 사이에 water 자켓을 설치하여 이동상이 컬럼 오븐으로 유입되기 전에 가열하여 온도의 정확한 유지에 만전을 기하였다. 검출기는 Shimadzu(Tokyo, Japan) SPD-10AV UV/VIS Detector를 사용하였다. 검출기 신호로부터 크로마토그램을 얻는 데는 Shimadzu(Tokyo, Japan) C-R7A Crompac을 사용하였다.

컬럼은 Shodex(Tokyo, Japan) C18-5B (4.6 mm × 250 mm)를 사용하였고 이 정지상으로부터 얻은 열역학적 자료와 문헌에 보고된 자료를 비교하여 이 정지상의 특성을 조사하였다.

시스템의 온도 조절. 컬럼은 컬럼 오븐에서 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 의 정확도로 조절되었다. 펌프와 시료주입기 사이의 연결관(1 m, 1 mm I.D.)을 물 자켓에 넣고 Jeio Tech (Seoul, Korea) Excel-18E 물 순환 항온조로 물을 일

정한 온도로 가열하여 자켓으로 순환시켰다. 항온조 온도는 컬럼 오븐 온도와 같은 온도로 유지하였다. 이 방법으로 컬럼 오븐에 용매가 유입되기 전에 미리 용매를 가열하였다. 시료주입기에서 컬럼 그리고 컬럼에서 검출기까지 연결관(50 cm, 100 μm I.D.)의 내부 부피는 매우 작도록(8 μL) 하였고 따라서 컬럼의 틈새 부피는 무시해도 좋도록 하였다.

여러 온도에서의 머무름 시간 측정 실험. 이동상 용매로는 메탄올/물 혼합 용액을 사용하여 메탄올 부피비로 30, 40, 50, 60, 70, 80%인 경우에 대해 유속 1 mL/min으로 각각 일련의 실험을 하였다. 그리고 용질은 benzene, toluene, ethylbenzene, phenol과 acetophenone을 사용하였다.

25, 30, 35, 40, 45, 50 °C 등 여러 온도에서 실험하여 van't Hoff 그래프를 위한 자료를 수집하였다. 컬럼내 용매 머무름 시간 t_R를 측정하기 위해서 KNO₃를 사용하였다.

위의 5가지 용질들은 역상 컬럼에서 잘 분리가 되며 용질 당 1개씩 시료를 따로 만들 필요가 없고 모든 용질들을 포함한 1개의 시료를 메탄올에 용해시켜 만들었다. KNO₃는 물에 용해시켜 별도로 컬럼에 주입하여 머무름 자료를 얻었다. 모든 용매조성에 대하여 머무름 시간 측정 실험을 완결하여 한번의 독립적인 실험을 마친 후 다시 전 실험을 반복하는 방식으로 세 번의 독립적인 실험 자료를 얻었다.

결과 및 고찰

실험을 완결한 후 세 번의 독립적인 실험자료의 평균치를 이용하여 다음과 같은 결과 처리를 하였다. 세 번의 독립적인 실험자료의 재현성은 모두 5% 보다 우수하였다. 우선 용매 조성이 고정된 상황에서 용질 변화에 따른 이동상의 변화를 고찰하였다. 각 용질에 대하여 lnk' 대 1/T의 그래프를 그려보았다. 이 그래프가 직선적이라면 그 기울기에서 ΔH°, 그 절편에서 ΔS°/R+lnΦ를 구할 수 있다. 얻어진 ΔH°, ΔS°/R+lnΦ를 각각 메탄올 부피 %에 대해 도시하여 이 값들이 이동상의 용매 조성 변화에 따라 어떠한 양상으로 변하는지 고찰하고 용질 반응기의 종류가 이러한 양상에 어떠한 영향을 미치는지 조사하였다.

Benzene, toluene, ethylbenzene, phenol과 acetophenone의 머무름 시간과 t_R 값을 각 용질에 대해 25,

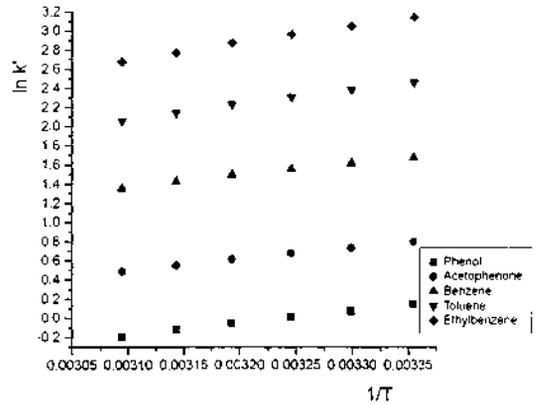


Fig. 1. The van't Hoff plot for the data obtained in 60/40 (v/v %) methanol/water at 25-50 °C.

30, 35, 40, 45, 50 °C에서 각각 (1)식을 이용하여 용량인자(capacity factor) k'를 구하였다. 각 용질에 대해 ln k' 대 1/T 그래프의 한 예를 Fig. 1에 도시하였다.

얻어진 모든 van't Hoff 그래프가 직선성을 보이고 회귀상관계수는 모든 경우에 0.999 이상을 나타내었다. 이는 C₁₈ 정지상에서 용질들의 체류 메카니즘이 25부터 50 °C 사이의 온도 범위에서 단순하고 변화가 없이 동일하다는 것을 나타내는 것이다.

용질전이의 엔탈피와 엔트로피를 여러 이동상 조성에 대하여 구한 값들을 Fig. 2와 Fig. 3에 도시하였다. 이동상에서 정지상으로의 용질전이는 일반적으로 엔탈피 면에서 유리하고 엔트로피 면에서 불리한 것을

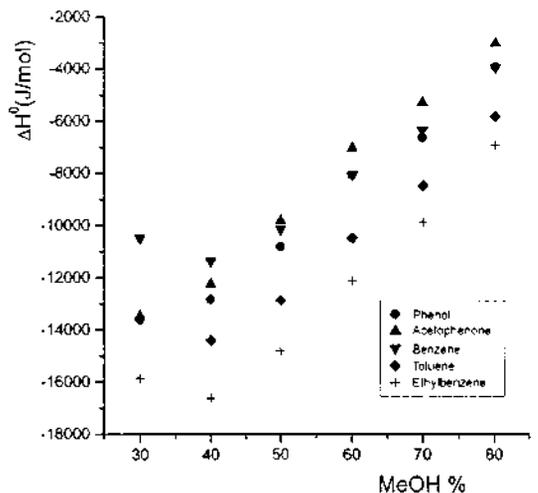


Fig. 2. The plot of solute transfer enthalpies against methanol volume fraction in the mobile phase.

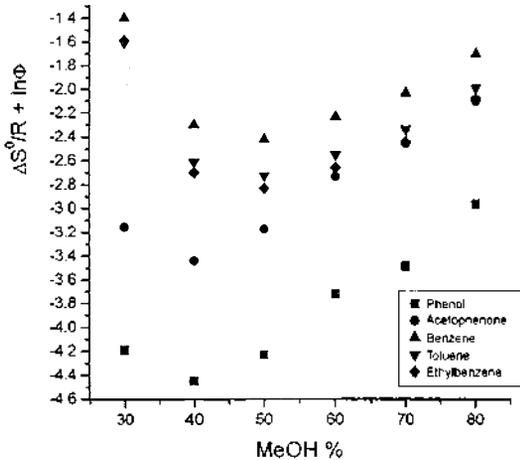


Fig. 3. The plot of the term of the solute transfer entropies against methanol volume fraction in the mobile phase.

알 수 있다. 그리고 이동상 조성에서 메탄올 부피비가 증가함에 따라 엔탈피 면에서 덜 유리해지고 엔트로피 면에서는 더 유리해진다. 특히 ΔH° 는 실험한 이동상 범위(30-80% 메탄올 부피비)에서 모두 음의 값을 가진다. 그리고 이동상의 극성이 증가할수록 더 큰 음의 값을 가진다. 이는 모든 용질이 엔탈피면에서 정지상을 선호한다는 의미이다. 그러나 용질과 용매간 상호작용 엔탈피면에서 보면 용질은 이동상을 선호할 것이다. 왜냐하면 비극성인 정지상보다 극성인 이동상에서 용질-용매 상호작용이 더 클 것이기 때문이다. 이 결과는 이 연구에서 고려된 시스템에서 동공형성 효과(cavity formation effect)가 이동상과 정지상 사이에 용질분배를 지배하는 주요 인자라는 사실을 의미한다.

용질분배에 대한 동공형성 효과는 잘 알려져 있다.^{32,33} 역상 액체 크로마토그래피에서 동공형성 개념은 Horvath 등에 의해 소개되었다.^{34,35} Horvath 등은 용질 체류의 유도식을 구함에 있어 용질, 리간드, 그리고 용질-리간드 착물에 대한 동공형성 에너지의 Sinanoglu 공식을 사용하였다.³⁶ 이들의 Solvophobic 이론은 흡착 체류모형에 기초를 두었다. ODS 정지상에서는 일반적으로 분배 메커니즘을 따른다.^{2,6} 최근 Tan과 Can는 역상 액체 크로마토그래피에서 Solvophobic 추진력을 재분석하였다.^{37,38} C_{18} 이상의 사슬길이를 가지는 단분자성 결합상에서 용질체류는 분배 메커니즘이 지배적이고 짧은 사슬길이를 또는 낮은 표면 밀도를 가지는 단분자성 정지상에서는 흡착에 유사한 메커니즘을 따른다고

밝혔다. 만약 한 용질이 어떤 상 안으로 도입되면 용질을 수용하는 상에 하나의 구멍이 형성되며 이러한 동공형성은 엔탈피가 증가하는 흡열반응이다. 이동상에는 분산상호작용 뿐만 아니라 쌍극자-쌍극자와 수소결합 상호작용이 존재하는 반면 정지상에서는 오직 분산상호작용만 있기 때문에 이동상의 동공형성 엔탈피는 정지상의 그것보다 더 크다. 따라서 용질은 동공형성 엔탈피의 관점에서 이동상보다 정지상을 더 좋아한다. 이는 이 연구의 실험적인 관찰과 일치한다. 그러므로 동공형성 효과가 상호작용 효과에 비교하여 지배적이라고 결론을 내릴 수 있다.

이동상의 극성이 클수록 또 용질의 크기가 클수록 동공형성 엔탈피는 더 커진다.³² 이는 이동상 메탄올 부피분율이 50-80%의 범위에서 메탄올 조성이 커질수록 ΔH° 값은 더 크기가 작은 음의 값을 가지며 ΔH° 대 메탄올 부피비의 그래프에서 더 큰 용질들의 기울기가 더 가파르다는 관찰에서 확인할 수 있다(Fig. 2). 즉 극성인 용질들인 경우에 이동상에서는 동공형성 엔탈피를 부분적으로 상쇄시키는 작용인 비분산성 용질-용매 상호작용이 존재하고, 따라서 ΔH° 대 메탄올 부피비의 그래프에서 기울기가 더 작다.

메탄올 분율이 30-40% 범위에서는 다른 경향성을 보인다. 만약 동공형성 효과가 이 범위에서 여전히 지배적이라면 이동상에서 메탄올 분율이 감소하면 ΔH° 가 더 큰 음의 값을 가져야 한다. 하지만 실험 결과는 이와 반대로 나타났다. 이러한 현상은 한 용질이 물의 함량이 높은 이동상에 도입되면 주위 물분자들이 재구성되고(빙산 형성) 강화하는 소수성 효과로 설명할 수 있다.³⁹ 용질이 물분자들에 도입되면 물분자들의 분자 상호작용이 깨지고 이 분자 상호작용을 보상하기 위해 용질 주위의 물분자들은 더 단단하게 서로를 붙잡는 경향이 있다. 이러한 구조적인 강화는 용질이 비극성이거나 용매가 물을 많이 포함하고 있을 때 동공형성에 따른 엔탈피 에너지 증가를 상당히 상쇄할 만큼 크다. 반면 소수성 상호작용 효과를 무시할만한 이동상 조성(50-80% 메탄올 부피비)에서는 용질전이 엔탈피가 용매조성에 대하여 직선성을 보였다(Fig. 2).

이동상에서 정지상으로의 용질전이 엔트로피는 모든 시료에 대해서, 또 모든 이동상 조성(30-80%)에서 음의 값을 가진다(Fig. 3). 이는 이동상에서는 용질의 움직임이 자유로운 반면, C_{18} 리간드로 구성된 정지상에서는 점도가 높고 유동성이 작아 용질의 움직임이 제한

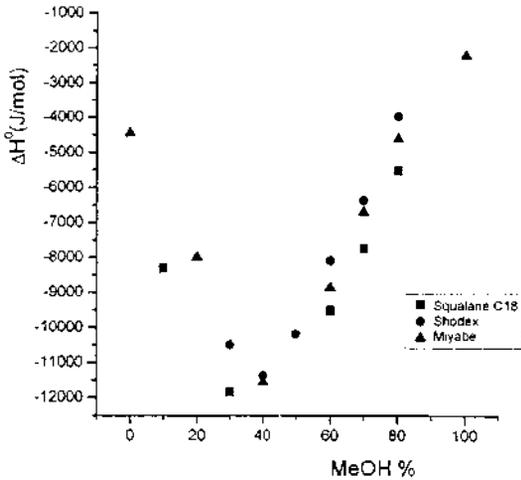


Fig. 4. Comparison of solute transfer enthalpies for benzene obtained in this study with relevant literature data.

을 받고 자유도가 감소하기 때문이다.

Miyabe²⁰ 등은 이 연구와 비슷한 시스템에서 리간드 밀도가 낮은 C₁₈ 정지상을 써서 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠의 용질전이 엔탈피를 구한 연구를 하였다. 그들은 용질체류가 흡착 메커니즘을 따른다고 가정하였다. 앞서 언급했듯이 Carr^{17,18} 등은 리간드 밀도가 낮은 정지상에서는 용질체류가 부분적으로 흡착 메커니즘을 따른다고 하였다. 우리 연구실에서는 같은 용매시스템에서 squalane이 함유된 C₁₈ 정지상을 써서 분배 메커니즘을 따르는 조건을 갖추고 역시 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠의 용질전이 엔탈피를 구한 바 있다.¹¹ 벤젠, 톨루엔,

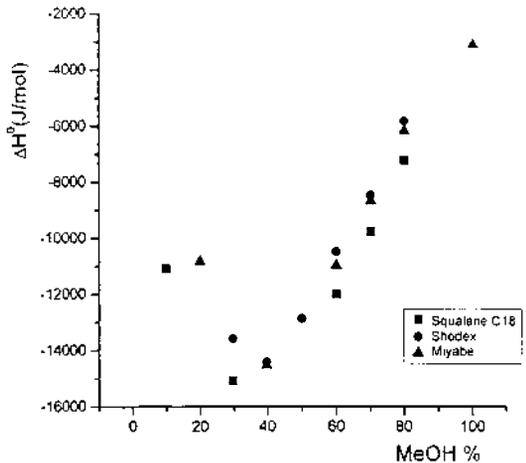


Fig. 5. Comparison of solute transfer enthalpies for toluene obtained in this study with relevant literature data.

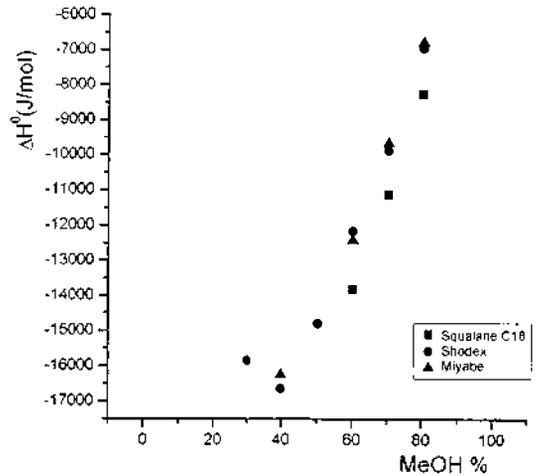


Fig. 6. Comparison of solute transfer enthalpies for ethylbenzene obtained in this study with relevant literature data.

에틸벤젠에 대하여 세 연구에 따른 자료를 Fig. 4, 5, 6에 각각 비교하여 도시하였다.

이들 그림을 비교하면 이 연구의 용질전이 엔탈피가 Miyabe 등의 값과 유사하고, squalane이 함유된 C₁₈ 정지상에서 얻은 자료와 차이가 있음을 알 수 있다. 따라서 이 연구에 쓰인 Shodex C18-5B 정지상은 부분적으로 흡착 메커니즘을 따르는 고분자 형태의 C₁₈상이라고 결론 지을 수 있다. Shodex C18-5B 정지상의 Carbon load는 20%의 높은 값으로 보고되어 있다.

결론

우리는 주의 깊게 고안된 크로마토그래피 시스템으로 용질전이의 열역학적 특성들을 신뢰성 높게 측정할 수 있었다. ln k' 대 1/T의 그래프는 이 시스템에서 매우 직선적이었다. 이동상에서 정지상으로의 용질 전이는 일반적으로 엔탈피적으로 유리하고 엔트로피적으로 불리하며 이동상 조성에 따른 열역학적 특성의 변화를 고려하면 엔탈피 기여도는 일반적으로 엔트로피 기여도보다 더 중요한 것으로 밝혀졌다. 물이 매우 많이 포함된 이동상 조성의 경우를 제외하면 동공형성 효과는 이동상과 정지상간 용질분배를 지배하는 주요 인자인 것으로 입증되었다. 소수성 효과는 메탄올 부피 분율이 큰 이동상에서는 무시할만하고 물이 많은 이동상에서는 소수성 효과가 동공형성 효과만큼 중요하게 된다. Shodex C18-5B 컬럼에서 용질의 체류는 부분적으로

흡착 메커니즘을 따르고 정지상의 형태가 고밀도 고분자라고 예측할 수 있었다.

이 연구는 1999년 인하대학교 교수연구 진흥비에 의하여 지원되었습니다.

인 용 문 헌

1. Majors, R. E. *LC-GC* **1988**, 6, 298.
2. Martire, D. E.; Bohem, R. E. *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 1045.
3. Dill, K. A. *Phys. Chem.* **1987**, 91, 1980.
4. Dill, K. A.; Naghizard, J.; Marqusee, J. A. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1988**, 39, 425.
5. Dorsey, J. G.; Dill, K. A. *Chem. Rev.* **1989**, 89, 331.
6. Ying, P. T.; Dorsey, J. G.; Dill, K. A. *Anal. Chem.* **1989**, 61, 2540.
7. Grushka, E.; Colin, H.; Guichon, G. *J. Chromatogr.* **1982**, 248, 325.
8. Tchaplai, A.; Heron, S.; Colin, H.; Guichon, G. *Anal. Chem.* **1988**, 60, 1443.
9. Yamamoto, F. M.; Rokushika, S.; Hatano, H. *J. Chromatogr. Sci.* **1989**, 27, 704.
10. Issaq, H. J.; Jaroniec, M. *J. Liq. Chromatogr.* **1989**, 12, 2067.
11. Sander, L. C.; Field, L. R. *Anal. Chem.* **1980**, 52, 2009.
12. Hammers, W. E.; Verschoor, P. B. A. *J. Chromatogr.* **1983**, 282, 41.
13. Morel, D.; Serpinet, J. *J. Chromatogr.* **1980**, 200, 95.
14. Morel, D.; Serpinet, J. *J. Chromatogr.* **1981**, 214, 202.
15. Morel, D.; Serpinet, J. *J. Chromatogr.* **1982**, 248, 231.
16. van Mitenburg, J. C.; Hammers, W. E. *J. Chromatogr.* **1983**, 268, 147.
17. Kessaissia, Z.; Papier, E.; Donnet, J. B. *J. Colloid Interface Sci.* **1981**, 79, 257.
18. Gilpin, R. K.; Squires, J. A. *J. Chromatogr. Sci.* **1981**, 19, 195.
19. Yang, S. S.; Gilpin, R. K. *J. Chromatogr.* **1988**, 449, 115.
20. Morel, D.; Serpinet, J.; Untz, G. *Chromatographia*, **1984**, 18, 611.
21. Cole, L. A.; Dorsey, J. G. *Anal. Chem.* **1992**, 64, 1317.
22. Han, L.; Linert, W.; Gutmann, V. *J. Chromatogr. Sci.* **1992**, 30, 142.
23. Lamparczyk, H.; Zarzycki, P. K. *J. Pharmac. Biomed. Anal.* **1995**, 13, 543.
24. Seilergren, B.; Shea, K. J. *J. Chromatogr. A* **1995**, 690, 29.
25. Gilpin, R. K.; Ehtesham, S. E.; Gregory, R. E. *Anal. Chem.* **1991**, 63, 2825.
26. Makela, M.; Pyy, L. *J. Chromatogr. A* **1995**, 699, 49.
27. Gennaro, M. C.; Giacosa, D.; Abbrigo, C.; Marengo, E. *J. Chromatogr. Sci.* **1995**, 33, 260.
28. Goldberg, A. P. *Anal. Chem.* **1982**, 54, 342.
29. Sentell, K. B.; Ryan, N. I.; Henderson, A. N. *Anal. Chim. Acta.* **1995**, 307, 203.
30. Bell, C. M.; Sander, L. C.; Wide, S. A. *J. Chromatogr. A* **1997**, 757, 29.
31. McGuffin, V. L.; Chen, S. *J. Chromatogr. A* **1997**, 762, 35.
32. Sadek, P. C.; Carr, P. W.; Doherty, R. M.; Kamlet, M. J.; Taft, R. M.; Abraham, M. H. *Anal. Chem.* **1985**, 57, 2971.
33. Park, J. H.; Carr, P. W.; Abraham, M. H.; Taft, R. M.; Doherty, R. M.; Kamlet, M. J. *Chromatographia*. **1988**, 25, 373.
34. Horvath, C.; Melander, W. *J. Chromatogr. Sci.* **1977**, 15, 393.
35. Horvath, C.; Melander, W.; Molnar, I. *J. Chromatogr.* **1976**, 125, 129.
36. Sinanoglu, O. *Chem. Phys. Lett.* **1981**, 81, 188.
37. Carr, P. W.; Li, J.; Dallas, A. J.; Eikens, D. I.; Tan, L. C. *J. Chromatogr. A* **1993**, 656, 113.
38. Tan, L. C.; Carr, P. W. *J. Chromatogr. A* **1997**, 775, 1.
39. Frank, H. S.; Evans, M. W. *J. Chem. Phys.* **1945**, 13, 507.
40. Miyabe, K.; Suzuki, M. *AIChE Journal* **1995**, 41, 548.
41. Lee, C. S. "The Measurements of Thermodynamic Properties for the Solute Transfer in RPLC with the Squalane-Impregnated C_{18} Stationary Phase". M.S. Thesis, Inha Univ. Korea. **1999**.