

= 총설 =

## 흔적량 화학종을 분리농축 정량하기 위한 Solvent Sublation Technique

김영상 · 최윤석\*

고려대학교 신소재화학과

\*국립수산과학원 서해수산연구소

(2003. 6. 18. 접수, 2003. 7. 16 승인)

### Analytical Application of Solvent Sublation Technique for the Separation, Preconcentration and Determination of Trace Species

Young-Sang Kim and Yoon-seok Choi\*

Department of Advanced Material Chemistry, Korea University

Jochiwon, Choongnam 339-700, Korea

\*West Sea Fisheries Research Institute, National Fisheries Research and Development Institute,

Incheon 400-420, Korea

(Received Jun. 18, 2003, Accepted Jul. 16, 2003)

#### 1. 서 론

생체시료, 환경시료, 반도체 등에 극 미량 존재하는 무기물질, 유기물질, 그리고 신체대사과정에서 발생하는 생화학 물질의 정확하고 정밀하며 신속한 분석은 산업이 고도화 및 정밀화되면서 더욱더 중요성이 증대되고 있다. 이러한 정밀분석분야에 사용되고 있는 기기는 대부분이 고가이며 숙련된 관리자를 필요로 한다.

한편, 보편적으로 이용되는 분석방법으로 각종 분광광도법, 전기화학 분석법, 방사화 분석법, 크로마토그래피 및 표면 분석법 등이 있는데, 이를 위해 최신의 기기를 사용하여 흔적량 성분의 물질을 검출 정량한다. 그러나 이들 방법은 감도가 매우 좋고 선택성이 높아서 각종 시료에 사용되지만, 제한되는 몇 가지의 경우가 있다. 즉, 1) 분석하려는 대상물질의 농도가 측정기기의 검출한계 이하로 존재할 때, 2) 매트릭스의 간섭으로 측정기기의 잡음이 심할 때, 3) 시료자체에 있는 독성과 방사능 때문에 직접 시료를 처리하기 곤란할 때, 4) 시료에서 분석대상 물질의 불균일한 분포, 5) 검

정곡선 작성을 위한 표준물의 준비가 어려운 경우 등이다. 그러므로 이런 경우에 시료중의 측정대상 성분을 분리하여 농축하는 전처리 방법을 이용하게 된다.

일반적으로 실험실에서 사용하는 분리·농축방법은 단계가 적고 조작이 간단해야 하며 신속하게 할 수 있어야 한다. 보통 흔히 이용되는 방법으로 휘발, 용매추출, 고체상 흡착, 이온교환, 침전 및 여과 등이 있다. 이상의 방법들은 각각 장점이 많고 넓은 응용성을 가지고 있지만, 실험방법이 복잡하고 일부 분석시료에 대한 흔적량 분석법의 개발이 미진하여 손쉽게 이용하는데 부족한 면이 있다. 한편 이들 분리·농축법과 함께 1960년대부터 공업분야에서 광물의 선별적인 분리와 농축을 하기 위하여 이용된 부선기술을 기초로 한 분리기술이 이용되었는데, 그 당시는 분석적 응용에는 관심이 그리 크지 않았다. 그 당시부터 해수, 음용수 및 담수 등에서 독성물질의 분리, 미량의 유기물질의 분리 등에 응용되기 시작해서 현재에는 공업에서 넓게 이용되고 있다.

이러한 부선기술에는 공침제를 첨가하여 침전을 형성시키는 공침-부선, 분자 크기가 큰 유기침전제로 침전을 형성시키는 유기침전 부선, 킬레이트제를 첨가하여 착이온이나 이온쌍을 형성하여 부선하는 이온 부선

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)32-745-0540 Fax : +82+(0)32-745-0549

E-mail : grcys@momaf.go.kr

의 방법들이 있는데, 대개는 계면활성제로 침전이나 착물을 소수성으로 만들어 용액표면으로 띄워 분리한다. 실험과정이 비교적 간단하며 조절해야 하는 실험 조건이 복잡하지 않아서 그 응용이 다양해지고 있다. 또 연속 부선이 가능하여 대량의 시료용액으로부터 분석성분을 큰 비율로 농축시키는 것이 가능하게 되었다. 또한 방해하는 성분들의 제거도 용이하여 분리를 쉽게 할 수 있는 장점도 있다.

한편 이와 같은 부선법을 용매추출과 결합시킨 solvent sublation (기포용매추출) 기술은 조건을 조절한 시료용액에 질소기체를 기포화 (bubbling)하여 분석 성분을 띄워서 시료용액보다 가볍고 섞이지 않으며 휘발성이 적은 소량의 유기용매에 추출 포집하는 방법이다. 따라서 이 방법은 부선법의 장점과 용매추출의 장점을 결합시킨 방법으로 부선기술에서 거품의 포집단계와 역추출 과정을 줄일 수 있다. 또 용매추출의 단점인 적은 양의 시료용액과 낮은 농축율에 비하여 대량의 시료용액을 연속 부선시켜 유기용매에 크게 농축할 수 있는 장점이 있다.

따라서 본 총설 논문에서는 solvent sublation technique에 대한 일반적인 실험과정을 소개하며 각 실험과정 중에서 중요한 실험요소들을 찾고 실험요소간의 연관성을 개관한다. 또 이 방법의 응용 사례들을 열거하여 이 방법이 분석화학분야에서 많이 활용될 수 있게 본 방법의 응용성을 소개하고자 한다.

## 2. Solvent Sublation Technique의 Mechanism 이론

시료 용액 위에 물과 섞이지 않는 소량의 유기용매를 가하여 기체방울에 의하여 부선되는 물질이 유기용매로 추출되게 하는 기술로 정의할 수 있다.<sup>1</sup> 이 기술을 이용하여 대다수의 금속이온과 비금속 음이온을 분리·농축할 수 있고,<sup>32-47</sup> 독성이 강한 유기화합물에서부터 긴 사슬을 가진 계면활성제까지 분리하여 농축할 수 있다.<sup>47-61</sup>

Solvent sublation 기술의 분리 mechanism은 주입되는 가스에 의해 만들어지는 기포가 수용액을 통과하면서 분석대상물과 함께 형성된 침전, 착물 및 이온쌍 등을 시료용액층 위에 가한 유기용매에 추출되도록 하는 것이다. 그러나 주입되는 가스에 의해 형성된 기포들이 액체-액체 계면에 도달했을 때 그 표면장력을 바로 극

복하기는 쉽지 않다.<sup>1</sup> 또 계면을 통과하기 전에 어떤 기포들은 서로 합체되며 기포사이의 반발력은 느린 기포 합체과정을 유도하는 결과가 되기도 한다.<sup>10,11,31</sup> 따라서 상대적으로 정제된 기포표면은 액체-액체 계면아래에 형성되는데 그 이유는 이러한 기포표면에 잡혀있는 액체는 수용액 층에서 상승하는 기포의 기류로부터 보호되기 때문이다. 비록 다른 기포에 의한 부선 기술에서 잡혀있는 액체의 양보다는 매우 적은 양이기는 하지만 합체되는 기포들이 액체-액체 계면을 통하여 움직일 때 기포들은 계면영역 안에 포함된 액체의 적은 분량을 운반한다.<sup>31</sup> 이 과정에서 형성된 침전, 착물, 및 이온쌍 성분들은 유기용매로 추출되지만 물은 다시 수용액으로 분산된다. Karger와 연구자들은 아마도 액체-액체 추출 평형은 비록 유기층과 수용액층의 부피 비율에 대한 반론은 있지만 유기층과 수용액층의 물방울 사이에 이루어지는 것으로 설명하고 있으며 수용액층으로 다시 재 분산되는 물방울에 포함되어 용해되는 성분들의 양은 무시할 수 있음을 가정한다.<sup>14</sup> 더욱이 이러한 성분들은 자기자신이 수용액 층으로 가는 것이 아니라 중간물의 정체계면으로 분산되는 것으로 이해되는데, 그들의 기본적인 결론은 solvent sublation을 조절하는 분리 mechanism에 대한 정량적인 가정을 제공하는 것이다.

그러나 Wilson과 연구자들은 이러한 Karger의 가정에 대해서 다른 이론을 제시하였다.<sup>62-66,68</sup> 이들은 유기용매에 포화된 수용액 층을 사용하면 sublation 과정에서 틀림없이 물질 이동의 속도에 다른 제한되는 요인이 존재한다고 보고하였다. 이러한 시간-의존 요인은 예상되는 용량에 대한 수학적 모델이 개발될 때 설명될 것이라고 보고하였다. 또 이들은 기포에 의해 형성되는 기류안의 휘발성화합물에 대한 다른 모델을 제시하였다. 이 모델에서 속도제한단계는 용액에서 기체-액체 계면까지 녹은 물질이 이동할 때이며 다음 가정은 비휘발성 화합물에서 기체-액체 계면의 제한된 기포 면을 통하여 물질이동이 되는 것과 마찬가지로 흡착의 Langmuir isotherm으로 설명한다. 끝으로 그들이 제안한 모델들은 평형 또는 물질전달과정에서 조절되는 단일 또는 다단계의 칼럼을 개발하는 것이다.<sup>2</sup> 또한 그들은 표면활성과 휘발성 화합물들을 포함하는 solvent sublation 과정의 수학적 모델을 개발하였고 기체주입속도, 염의 첨가효과, 그리고 이온쌍의 solvent sublation에 대한 모델도 연구하였다.<sup>1,2,68</sup> 그들이 제안

한 solvent sublation을 이용하여 분자, 계면활성제 및 휘발성물질을 분리하는 경우에 유기용매에 의한 물질의 이동속도는 다음과 같다.

$$\frac{d m_b}{d t} = 4\pi r^2 k \left[ \frac{4}{3} \pi r^3 K_w C_w + \frac{4\pi r^2 \Gamma_m}{(1 + C_{1/2}/C_w)} \right] \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (1)$$

- $t$  = time elapsed after bubble formation,
- $m_b$  = moles of solute associated with a bubble,
- $r$  = bubble radius,
- $k$  = mass transfer rate coefficient (cm/sec),
- $K_w$  = Henry's law constant for the solute in water (=  $C_{vap}/C_{water}$  at equilibrium),
- $C_w$  = solute concentration in the aqueous phase,
- $\Gamma_m$  = Langmuir's isotherm parameter (saturation concentration of the solute in the air-water interface),
- $C_{1/2}$  = Langmuir isotherm parameter (concentration in the aqueous phase at which the surface concentration is  $\frac{1}{2}\Gamma_m$ ).

식(1)에서 칼럼 안에서의 수직확산은 균일하게 잘 혼합된 수용액처럼 칼럼에서도 보장될 수 있으며 기포의 반경은 칼럼에서 상승할 때 모두 일정하게 유지된다는 가정을 염두에 두고 방정식을 세웠다. 더욱이 기포에 의한 물질이동은 기포와 연관되어 있는 용질 덩어리간의 차이에 비례하는데, 그것은 기포가 액체물질 주위에서 평형상태에 있다는 것으로 가정한다. 이때 기포에 의하여 수용액 층으로부터 분리된 용질 덩어리들은 만약에  $C_w$  값이 기포가 액체물질을 통과할 때 걸리는 시간동안 변화하지 않는다는 조건하에서 (1)식은 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$m_{b(out)} = \frac{4\pi r^3}{3} \left[ K_w C_w + \frac{3\Gamma_m}{r(1 + C_{1/2}/C_w)} \right] \times \left[ 1 - \exp\left(\frac{-3kh_w}{ru_w}\right) \right] \quad (2)$$

- $h_w$  = aqueous column height,
- $u_w$  = bubble ascension velocity (which is a function of the density and viscosity of the aqueous phase).

기포가 형성되어 칼럼 안으로 도입되는 기체의 부피를 고려하면 다음 식을 얻을 수 있다.

$$V_w \frac{dC_w}{dt} = -N_b \frac{4\pi r^3}{3} \left[ 1 - \exp\left(\frac{-3kh_w}{ru_w}\right) \right] \times \left[ K_w C_w + \frac{3\Gamma_m}{r(1 + C_{1/2}/C_w)} \right] \quad (3)$$

- $V_w$  = aqueous volume,
- $N_b$  = number of bubbles introduced into the aqueous phase per second,
- $t$  = time elapsed from the beginning of the process (sec).

만약에 용질이 비휘발성물질이라면 (3)식은 간단히 표현된다.

$$\frac{dC}{dt} = -A (1 + C_{1/2}/C_w) \quad (4)$$

$A$ 는 상수이며 (4)식을 적분하여 (5)식을 얻을 수 있다.

$$C_w(t) - C_w(0) + C_{1/2} [\ln C_w(t)/C_w(0)] = -At \quad (5)$$

위 식에서  $[\ln C_w(t)/C_w(0)]$ 을 시간  $t$ 에 대해서 도식하면 실제 실험의 데이터와 상이한 결과가 나오는데,<sup>69</sup> 이 값을 보정하기 위하여 물질전달 계수( $k$ )의 도입이 필요하다. 또 이 값의 도입에는 기포방울 주위의 경계면을 통과하는 용질의 확산이 있다는 점을 고려해야 한다. 따라서 화학포텐셜을 가지고 있는 용질의 화학포텐셜 값의 계산과 위의 결론으로부터 **Womack**과 그의 연구자들은 다음 식을 제안하였다.<sup>1</sup>

$$K = r\lambda_1 / 3 \quad (6)$$

(6)식에서  $\lambda_1$ 은 확산과정의 시간상수이고  $r$ 은 기포의 반경이다. 이 식은 분리속도의 제한된 요소로 작용하여 실험 데이터로부터 얻을 수 있는 곡선과 비슷한 곡선을 작성할 수 있도록 해준다.

한편 이온화될 수 있는 용질과 계면활성제 사이에서 이온쌍의 형성은 수용액에서 분리되어 용매로 추출될 수 있는 물질로 되는 것을 증가시키며, 표면활성화 화학종들의 농도는 선형 isotherms에 의해 결정된다고 가정하면 용액에서 평형 식은 다음과 같이 세울 수 있다.<sup>25-27,29-30</sup>

$$AC + BD = AD + BC$$

$$K_c = \frac{[AD][BC]}{[AC][BD]} \quad (7)$$

A : Surfactant anionic agent,  
 B : Solute anion,  
 C : Solute cation,  
 D : Surfactant cationic agent,  
 AC : Sublate(ion-pair),  
 AD : non-dissociated surfactant.

화학종 AC와 AD는 계면활성제이고 기포들과 경쟁할 것이다. 음이온 B는 solvent sublation법에 의해 분리되지 않을 것이므로

$$[BC] + [BD] = [B] = \text{constant} \quad (8)$$

이 된다. 더욱이 양이온 용질을 용액으로부터 분리할 수 있는 한가지 방법이 있다면 다음 식으로 가능하다:

$$\frac{d}{dt}([AC] + [BC]) = -K_{AC}[AC] \quad (9)$$

(9)식에서  $K_{AC}$  는 AC에 대한 물질전달속도 파라미터이다.

이에 대해서 계면활성제는 두 가지 방법으로 분리될 수 있으며 다음 식으로 나타낼 수 있다.<sup>25,26</sup>

$$\frac{d}{dt}([AC] + [AD]) = -K_{AC}[AC] - K_{AD}[AD] \quad (10)$$

$K$  파라미터는 기포의 반경, 가스주입속도, 수용액 층의 높이와 부피 및 기포의 상승하는 속도에 의존한다. 그러므로 4개의 미지수를 가진 4개의 방정식을 세울 수 있다. 따라서 식(10)은 다음 조건들을 평형식에 대입하면 식(11)으로 표현할 수 있다.<sup>1</sup>

$$[AC] \geq 0; [AD] = ([AD]_0 - [AC]) \geq 0; [BC] = ([BC]_0 - [AC]) \geq 0; [BD] = [BD]_0 + [AC]$$

$$K_c = \frac{([AD]_0 - [AC])([BC]_0 - [AC])}{[AC]([BD]_0 + [AC])} \quad (11)$$

이 되며 아래첨자 0는 초기농도이다. 또한 이러한 초기 값들을 대입하면 식(8)과 식(9)을 풀 수 있으며

solvent sublation과정에서 분리 반응속도론에 관한 곡선을 계산할 수 있다.

이온쌍과 관련된 식(7)의 평형상수에 대한 영향을 고려하면 평형상수의 값이 증가할 때 용질의 분리속도는 감소하게 된다. 그러므로 이런 경우에 이론적 곡선은 실험 값과 근사해진다. 동시에 계면활성제 농도가 감소하게 되면 추출률이 감소되고 분리속도는 감소하게 되는데 이 결과는 실험결과와 잘 일치한다. 한편 시료 용액에 염을 첨가하여 염에 의한 효과를 조사한 결과는 solvent sublation 효율의 감소를 나타낸다.<sup>49,55,59</sup> 그 이유는 첨가한 염은 이온쌍의 형성을 하는 과정에서 이온쌍의 평형을 바꾸어 놓을 것으로 생각되며 특히 시료가 해수일 경우에 많은 영향을 받는다.

위에서 설명한 이론적 고찰은 solvent sublation 기술을 실험에 응용할 때 잘 설명되지만 제시한 모델에서 예상한 제거속도보다 실제 실험에서는 제거속도가 높아지는 차이가 발생한다. 그 이유는 이차 이온평형 때 문이라고 Womack과 그의 연구자들은 해석하였다.<sup>68</sup>

Solvent sublation 기술 방법 중에서 가장 큰 유용성은 연속흐름형의 시스템으로 많은 양의 시료를 쉽게 처리할 수 있고 농축비를 크게 할 수 있는 장점이다. 따라서 이러한 연속흐름 시스템의 이론적 모델을 세우는 것은 매우 높은 관심사이다. Wilson과 Valsaraj는 이러한 연속흐름형 시스템의 빠르고 효율적인 알고리즘을 제안하였다. 그들은 칼럼에서 연속적으로 주입하는 과정에서 균일성을 갖는 수직분산은 불충분하지만 그들이 제시한 모델은 연속흐름 작동 장치의 고안과 개발을 할 수 있는 방향을 제시하여 주었고 특히 산업적으로 응용성이 있으며 몇 가지 분석적인 일에도 응용할 수 있음을 보여 주었다.<sup>2,62-67</sup>

### 3. 장치의 구성

Solvent sublation 기술을 위해 상품화된 기구는 없으므로 자체적으로 제작해야 되지만 보편적으로 실험실에서 사용되는 간단한 장비들과 실험의 용도에 맞게 주문하여 제작한다.

#### 3.1. 기포 발생기체

가스 발생을 위하여 작은 공기압축기 또는 가스실린더를 이용한다. 사용하는 기체는 공기가 일반적으로 사용되며 질소, 헬륨 및 아르곤 기체도 이용한다.<sup>1,10,30,31</sup>

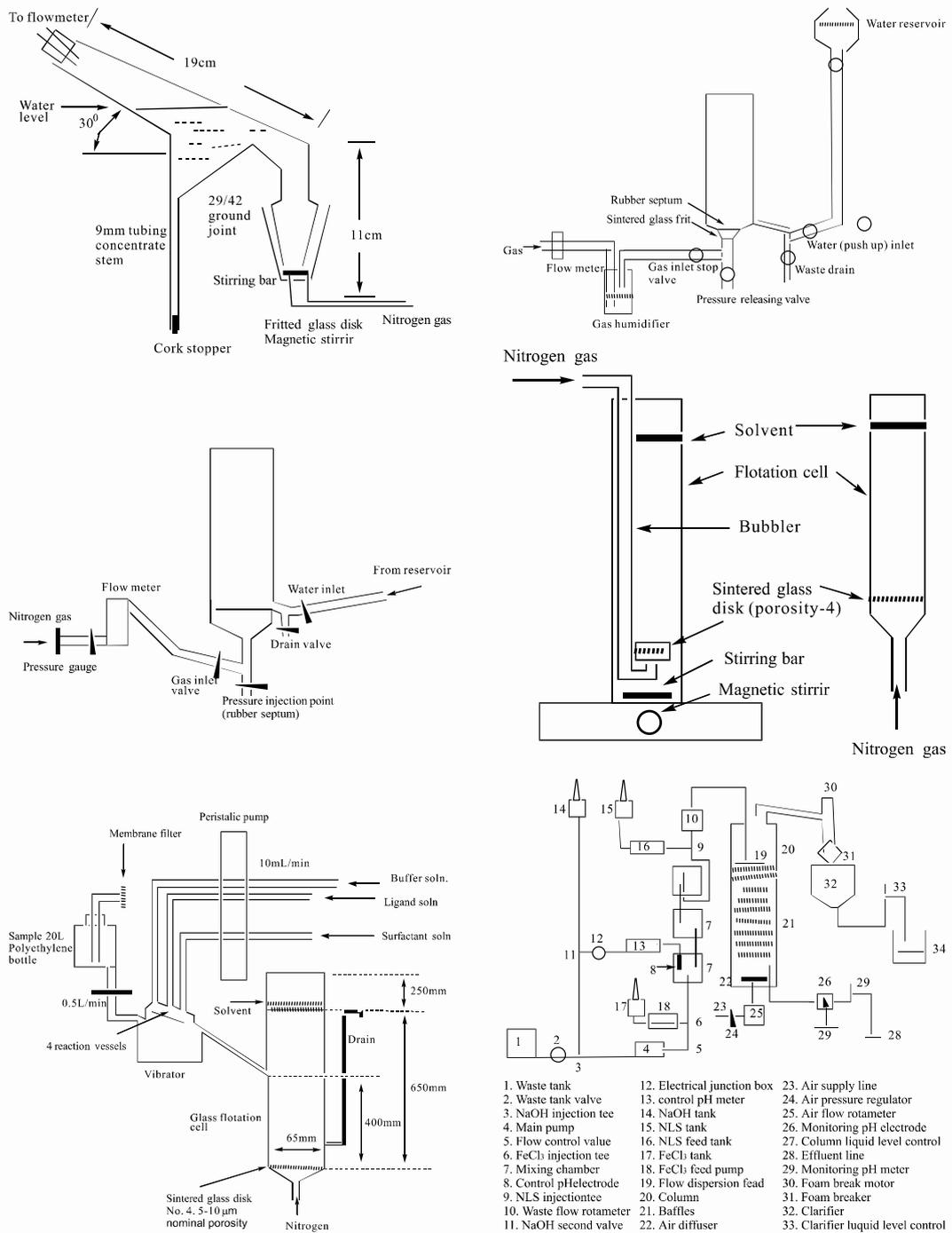


Fig. 1. Several examples of solvent sublation apparatus.

보조 압력측정기가 부착된 조정기를 사용하여 기체의 유속을 조절한다. 이것은 가스흐름계측기로 기체를 보내기 전에 가스압력을 조정하기 위한 것이다. Column으로 들어가는 기체의 압력과 유속을 측정하기 위한 유속계가 필요하며 소결유리판(sintered glass disk)를 통해 발생하는 기체방울의 양과 흐름 속도를 조절할 수 있다. 보편적으로 250 cc/min의 용량을 갖는 계측기를 사용한다. 그러나 부선 용기의 크기에 따라서 더 큰 용량을 갖는 것을 사용하기도 한다.<sup>32</sup>

### 3.2. 용액 실린더

보통 유리재질을 사용하여 제작하지만 경우에 따라서는 플라스틱 재질로 제작하기도 한다. 크기와 형태는 실험의 용도에 따라 다르지만 G3, G4의 다공성(porosity)을 가지는 sintered glass plate가 용기의 밑에 부착되게 제작한다.<sup>1,3,67</sup> 그 이유는 sintered glass disk plate를 통하여 발생하는 기체방울을 위로 올려 보내기 위함이다.<sup>10</sup>

위에 열거한 기구와 그 밖의 보조기구를 이용하여 solvent sublation의 실험을 하기 위한 장치의 그림을 Fig. 1에 나타내었다.

## 4. Solvent sublation의 실험적 요인

여러 가지 요인들이 실험 과정에서 영향을 주는데 시료용액 자체와 기기의 작동조건에 대한 것으로 크게 나눌 수 있다. 시료용액에 대한 요인들은 회분식(batch method)이나<sup>3,32-36,56</sup> 연속흐림형<sup>2</sup> 모두에서 가장 기초적인 조건으로 인식된다. 즉, 분석대상물의 농도, 간섭이온, 이온세기, 시료용액의 pH, 계면활성제 등이 영향을 준다.<sup>11,13,21-29</sup> 반면에 기기의 작동조건은 기체 주입속도,<sup>32</sup> sintered glass disk의 porosity,<sup>1</sup> 기포의 평균 크기<sup>10,31</sup> 및 칼럼의 형태이며<sup>29</sup> 연속흐림형에서는 사용하는 peristaltic pump의 작동조건과 사용하는 관의 내경도 중요하다.

### 4.1. 용액의 pH

시료용액의 pH 변화는 분석 대상원소가 무기이온일 경우에 특히 중요하며<sup>3,17,35,38</sup> 유기화합물일 경우에는 넓은 영역의 pH 범위에서도 문제점이 적은 편이다.<sup>4,48</sup> 그러므로 리간드를 사용하여 착물 또는 착이온을 형성시킬 때 용액의 pH가 금속이온에 대한 선택성에 중요

한 실험요인이 될 수 있다. 즉, 분석 대상원소가 수산화물 침전을 형성한다면 염기성영역에서는 오차를 유발시킬 수 있다.<sup>4,48,15</sup> 또 금속이온마다 리간드의 형태와 특성에 따라서 안정한 착물 또는 착이온을 형성시키므로 용액의 pH조절은 신중히 검토 되어야 한다.

### 4.2. 이온세기

이온세기는 분석대상물을 매트릭스로부터 분리하는 과정에서 영향을 줄 수 있는 또 다른 원인이다. 보통 이온세기가 증가하면 분리의 효율성은 감소하는데 그 이유는 다른 이온과의 경쟁 때문이다.<sup>13</sup> 반면에 기체-액체 계면에서의 계면활성제의 흡착은 이온세기의 증가에 따라서 증가한다.<sup>25</sup> 따라서 다른 이온의 첨가로 이온세기가 증가하면 착물의 형성에서 반대 전하를 가지면서 착물 형성을 증가시킬 수 있고 계면활성제의 행동에 변화를 주면서 자연적으로 효율적인 분리를 가능하게 한다.

### 4.3. 온도의 영향

Solvent sublation에서는 온도의 변화는 영향을 거의 받지 않는다. 그러나 다른 부선법에서는 정의 오차 또는 부의 오차를 유발한다. 즉 침전 부선법에서 온도증가는 침전체의 용해도를 증가시키며 거품의 안정도가 낮아지므로 부의 오차를 발생시킨다. 그리고 온도가 증가함에 따라 분리의 효율성이 증가 또는 감소하는 것은 물리적인 흡착 또는 화학적인 흡착 과정에서 온도에 의존하는 흡착 포집제에 의한 것으로 설명할 수 있다. 따라서 이 요인은 부선 과정에서 중요하며 다양한 영향을 줄 수 있으므로 주의 깊게 관심을 가져야 한다.<sup>1,28</sup>

### 4.4. 기체 주입속도

부선 기체의 주입속도는 칼럼에 붙어 있는 sintered glass disk의 porosity에 의해서 영향을 많이 받는다.<sup>67</sup> 적당한 porosity의 disk를 사용해야 되는데 그 이유는 기체 주입속도가 느리면 용액내의 대류현상이 적어지고 안정한 기포를 형성시키면서 맨 위층의 유기용매로 형성된 착물 또는 착이온이 효율적으로 추출될 수 있도록 도와준다. 그러나 bubbling 속도가 작아서 시료 물질을 띄우는 능력이 적어서 시간이 오래 걸리는 문제도 있다. 따라서 기체 주입속도에 대한 영향을 조사해서 적당한 속도로 기체가 주입되도록 flow meter를

사용하여 조정해야 한다.<sup>30,31</sup>

#### 4.5. Sintered glass plate porosity와 기포크기

기포방울의 크기를 결정짓는 가장 큰 요인은 사용하는 sintered glass plate의 porosity와 기체의 주입속도이다. 일반적으로 기포방울의 크기는 작고 일정한 크기를 갖는 것이 좋다.<sup>10,31</sup> 그 이유는 gas와 액체간의 계면에서 표면적이 증가하기 때문이다. 일반적으로 G3 또는 G4 형태를 사용한다.<sup>1</sup>

#### 4.6. 컬럼 형태와 크기

실험의 목적과 용도에 맞게 제작하는 컬럼은 크기와 형태, 그리고 배치는 실험의 과정에서 효율성에 영향을 미치는 부분이다. 그러므로 Fig. 1에서 보면 경사지게 설치한 것부터 수직으로 설치한 모습까지 batch형이나 연속흐름형에서 매우 중요한 요인이 되므로 실험목적에 맞게 제작해야한다.<sup>33,56</sup>

#### 4.7. 계면활성제의 영향

계면활성제는 측정 이온이나 착이온과 반대전하를 가지고 있어서 이들을 중성으로 만들어 소수성이 되게 하여 부선되기 쉽도록 해주는 역할을 한다.<sup>21-29</sup> 또 안정한 거품층을 형성하여 유기용매에 쉽게 추출될 수 있도록 해준다. 사용하는 양은 화학 양론적으로 필요한 양보다 과량 가해주어야 한다. 한편 사용하는 계면활성제는 양이온성,<sup>25-27</sup> 음이온성<sup>22,23</sup> 그리고 중성의 계면활성제로 분류하여 착이온 또는 이온쌍에 대해서 추출률이 좋은 것을 선택하여야 한다. 계면활성제를 구성하는 유기화합물의 탄소 사슬의 길이에 따라서 부선효율이 차이가 난다.<sup>23,24,29</sup> 따라서 계면활성제의 종류와 특성을 조사하여 선택해야 된다.

#### 4.8. 용매의 영향

수용액층 위에 소량의 용매를 사용해야 되므로 휘발성이 낮고 밀도가 0.80에서 0.95 g/mL 정도로 물보다 가볍고 유독한 향이 없어야 한다. 한편 유기용매 세가지를 혼합하여 유기층으로 사용한 예도 있다.<sup>44</sup> 이러한 유기용매에 sublation 기술에 의하여 형성된 착이온, 착물 그리고 이온쌍에 대하여 추출률이 다르므로 주의 깊게 조사해야 된다.<sup>52,54</sup> 일반적으로 MIBK,<sup>32-36,45,52</sup> DIBK,<sup>46</sup> 1-octanol,<sup>22</sup> benzene,<sup>38</sup> 2-octanol,<sup>37,43</sup> paraffin oil,<sup>22,48,59-61</sup> mineral oil<sup>50,62-65</sup> 등이 많이 사용된다.

### 5. 분석화학에의 응용

#### 5.1. 무기이온의 분리와 농축

Solvent sublation 기술을 이용하여 대부분의 전이금속원소를 포함한 금속원소<sup>7,27,32-47</sup>와 비금속원소<sup>39</sup>를 분리하고 농축하는 것이 가능하다. 착물을 형성할 수 있는 리간드를 선택하여 분석 대상원소와 착물을 형성시켜 이를 부선시켜 용매에 추출하는 것이다.<sup>12,14-20</sup> 이를 위해 용액의 pH를 조절하는 것도 중요한 실험적 요인이 된다. 한편 리간드와 금속이온이 중성의 착물을 형성하는 경우에는 침전이나 착물이 소수성으로 될 수 있으므로 계면활성제의 도움 없이도 작은 기포방울에 의해서 쉽게 부선되어 용매로 추출될 수 있다. 그러나 대부분의 경우에 착이온이 형성되어 친수성이 되므로 상대이온을 사용하여 전하를 중화시켜 소수성으로 만드는 방법과 계면활성제를 사용하여 부선이 용이하게 하는 방법이 이용된다.

##### 5.1.1. 일반적 실험과정

본 연구자들이 보고한 과정으로 batch법<sup>32-36</sup>과 연속흐름형이 사용된다. 우선 batch법으로 시행한 한가지 예<sup>36</sup>를 보면 다음과 같다. 부유물을 제거한 후 분석원소가 포함된 시료용액 1 L를 삼각 플라스크에 취하고 질산으로 pH를 5.0으로 조절하였다. 이 용액에 0.1 M 1-naphthoic acid를 6.0 mL넣어 4분간 저어주면서 착물을 형성시킨다. 여기에 TBA<sup>+</sup>이온을 첨가하고 3분간 더 저어 주었다. 형성된 이온쌍을 소수성으로 만들기 위하여 계면활성제로 sodium laurylsulfate (SLS) 2.0 mL를 첨가하고 다시 4분간 저어 주었다. 이와 같이 처리된 용액을 부선 용기로 옮기고 유기용매로 methyl isobutyl ketone(MIBK)을 20.0 mL를 용액 위에 가하고 질소기체로 bubbling하여 착물을 띄워서 시료용액 표면의 유기용매에 추출하였다. 분석성분이 추출된 유기층을 취하여 GF-AAS로 직접 정량한다.

한편 연속흐름형의 한가지 예(발표 예정)에서 부유물을 제거한 흔적량의 분석원소들이 포함된 실제 시료 20 L를 시료용기에 넣고 150분 동안에 혼합반응용기에 주입되도록 유속을 조절한 다음, 1,10-phenanthroline과 NaSCN의 혼합 리간드용액, pH 5.0의 완충용액, 및 계면활성제(sodium laurylsulfate)용액을 각각 0.13 L/min의 속도로 순차적으로 혼합용기에 주입되게 한다. 이렇게 해서 분석원소와 반응한 용액을 연속적으로 부선용

기로 보낸다. 부선용기는 용액이 주입되고 빠져나가게 되어 있는데 그 과정에서 질소기체로 bubbling하면서 형성된 삼성분 착물을 용액 위에 가한 유기용매 MIBK 100.0 mL에 추출 농축되도록 한다. 용액이 부선용기에 머무는 시간은 drain tube를 사용하여 조절한다. 본 시스템으로 유기용매에 농축된 원소들은 일정량 분취한 용매용액에서 GF-AAS로 정량 한다.

한편 Huiru 등<sup>38</sup>은 시료용액에 리간드로 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol을 가하여 니켈의 착물을 형성시킨 다음 질소기체를 bubbling하여 부선된 착물이 용액 위에 가해진 용매인 벤젠에 추출하였다. 이때 pH 범위 3에서 11까지 넓은 범위에서 붉은 색 착물이 형성되므로 최대흡수파장 585 nm에서 가시/자외선 분광광도계로 흡광도를 측정하여 니켈을 1.0 mg/mL 수준까지 정량하였다.

### 5.1.2. 응용

본 연구자들은 solvent sublation 기술을 이용하여 리간드로 ammonium pyroline dithiocarbamate (APDC)를 사용하여 Cd, Co, Cu, Ni을 분리·농축하였고,<sup>35</sup> dithizone을 리간드로 이용하여 Cd, Co, Cu, Pb을 분리하여 농축하였으며<sup>34</sup> 1-naphthoic acid와 Pb, Zn이 형성하는 착이온에 tetrabutylammonium 양이온을 상대이온으로 첨가하여 분석대상이온을 분리·농축할 수 있었다.<sup>36</sup> 그리고 귀금속원소인 Au, Pd, Pt를 2-mercaptobenzothiazole을 리간드로 사용하여 착물을 형성시켰으며 계면활성제 CTABr로 부선효율을 증가시켰다.<sup>32</sup> 또 연속흐름형 용기와 기구를 자체 제작하여 분석대상원소인 Cu, Mn, Ni, Zn에 리간드로 1,10-phenanthroline과 NaSCN을 연속적으로 첨가하여 삼성분 착물이 형성될 수 있도록 하여 solvent sublation 할 수 있었다. 이 방법은 batch법보다 많은 양의 시료를 빠른 시간에 손쉽게 처리하면서 농축비를 증가시킬 수 있는 장점이 있다. Table 1에 무기이온의 분리와 농축에 관한 내용을 나타내었다.

## 5. 2. 유기화합물의 분리와 농축

수용액 중에 미량 존재하는 독성이 강한 유기화합물의 분리를 위해서 solvent sublation 기술이 이용되었는데, 특히 폐수의 취급에 있어서 휘발성 또는 비휘발성의 유기화합물을 유기용매가 남게되는 문제점 없이 손쉽게 처리할 수 있는 강력한 수단으로 도입되었다.<sup>1,2</sup> 또 다른 방법에 비하여 비휘발성 유기용매를 용

액 위에 있게 함으로써 휘발성이 강한 유기화합물들이 유기용매로 쉽게 추출될 수 있도록 한다. Solvent sublation 과정에서 소수성 유기화합물들의 표면에서 이들 화합물들이 행동하는 속성이 개선되어 이들 화합물들의 제거효율이 증가된다. 그 이유는 1) 흡착상과 발생된 기포의 영향으로 유기용매로 추출이 쉽게 되도록 하고, 2) 기포가 수용액에서 분산되므로 물질의 이동이 전체적 sublation 과정에서 원동력이 되며, 3) 기포-액체 계면간의 흡착 mechanism은 낮은 증발압력에서는 소수성화합물에 대한 주요한 저항요인이 되는 기포바깥의 물질 전달저항을 없앨 수 있기 때문이다.<sup>2</sup>

### 5. 2. 1. 일반적 실험 과정

유기화합물을 solvent sublation 기술을 이용하여 분리하여 정량할 때는 무기이온에서와 마찬가지로 batch법과 연속흐름형을 이용한다. 먼저 batch법으로 수행한 예로는 Naaim 등<sup>35</sup>이 alkylphenol ethoxylate (APE)의 중성 계면활성제를 정량하기 위해서 유기용매로 ethyl acetate를 사용하여 기포에 의해서 부선하여 물질을 추출하였다. 이 용매를 급히 증발시킨 다음에 찌끼를 acetonitrile에 녹인다. 이 용액을 형광검출기가 부착된 고성능 액체크로마토그래피로 분석대상물을 검출한다.

연속흐름형을 이용하여 유기화합물을 수용액으로 분리한 보고는 Smith 등<sup>2</sup>이 실험한 것으로 유기화합물 pyrene과 pentachlorophenol (PCP)을 유기용매로 휘발성이 낮고 밀도가 0.86 g/mL이며 유독한 냄새가 없는 mineral oil을 이용하여 추출 분리하였다. 사용한 기구는 내경 10.0 cm, 길이 150.0 cm의 긴 컬럼을 사용하였다. 유기용매를 자동적으로 주입하고 배출하기 위해서 초음파방식을 이용한 조절기를 컬럼에 부착하였다. 2단계 조절방식으로 폐수와 유기용매가 들어있는 부선용기에 6쌍의 nichrome 전극을 설치하여 전도도를 측정하여 일정한 상태를 유지하게 하였다. Mineral oil에 추출된 pyrene은 가시/자외선 분광광도계로 최대 흡수파장 340 nm에서 검정곡선법으로 0.5에서 7.4 mg/L 수준까지, 그리고 PCP는 214 nm에서 흡광도를 측정하여 0.5에서 10 mg/L 수준까지 정량하였다.

### 5. 2. 2. 응용

Shih 등<sup>48</sup>은 hexachlorobutadiene와 2,4,6-trichlorophenol을 paraffin oil 유기용매로 분리하였는데 계면활성제로 HTA를 사용하여 95% 이상으로 분리효율을 증가시킬 수 있었다. 한편 낮은 증발압력과 소수성 물질인

Table 1. Separation of inorganic compounds (single and multi elements)

Species	Medium, Solvent	Surfactants	Observations	Reference
Cd, Co, Cu, Ni	APDC, MIBK	NaLS	GF-AAS	35
Cd, Co, Cu, Pb	Dithizone, MIBK	NaLS	GF-AAS	34
Co, Cu, Ni	8-hydroxyquinoline, MIBK	CTAB	GF-AAS	33
Au, Pd, Pt	2-mercaptobenzothiazole, MIBK	CTAB	GF-AAS	32
Pb, Zn	1-naphthoic acid, MIBK	NaLS	GF-AAS	36
Cu	Dithizone, MIBK	NaLS	AAS	3
Fe	Hydrochloric-dioxane, Anisole	TOA	Well-type scintillation counter	4
Cu	Methyl orange, 2-octanol	HTMAB	Colloidal gas aphrons	37
Ni	1-(2-pyridylazo)-2-naphthol, Benzene		Spectrophotometry	38
I		CTAB	Spectrophotometry	39
Zn	SCN, Malachite green cation		Spectrophotometry	40
Pt	SnCl <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CPB	Spectrophotometry	41
Au	2-octanol, Aliquat 336	HTMAB		43
Pd	Didodecylthioxamide, Benzene, CHCl <sub>3</sub> , n-amy alcohol	CTAB	Spectrophotometry	44
Pb	Di-Et-dithiocarbamate, MIBK	NaDDS	Spectrophotometry	45
Cd, Cu, Ni, Pb	APDC, DIBK		ICP-AES	46
U(VI)	D2EHPA, Heptane	NaDBS		47
Bi, In, Tl	2-naphthoic acid, MIBK	TX-100	GF-AAS	
Cu, Mn, Ni, Zn	1,10-phenanthroline, NaSCN, MIBK	NaLS	GF-AAS	

Cationic surfactants

CTAB : Cetyltrimethylammonium bromide; HTMAB : Hexadecyltrimethyl bromide; TOA : Tri-*n*-octylamine; CPB : Cetylpyridine bromide

Anionic surfactants

NaDBS : Sodium dodecylbenzenesulphonate; NaDS : Sodium dodecyl sulphate; NaLS : Sodium lauryl sulphate

Non-ionic surfactants

TX-100 : Triton X-100

monochlorobenzene (MCB)을 수용액에서 분리하기 위하여 수용액에 염을 첨가하여 분리효율을 증가시킨 보고도 있다.<sup>49</sup> 또 3가지의 소수성인 유기화합물을 수용액에서 분리하기 위하여 유기용매로 mineral oil을 사용하였다.<sup>50</sup> 이 solvent sublation법은 다른 부선방법과 비교하여 사용하는 컬럼의 지름에는 영향이 거의 없고 수용액에서의 기포 크기에 의해 크게 효율성이 좌우된다는 것을 밝혔다. 한편 solvent sublation법에서 유기화합물의 분리에 흔히 사용되는 유기용매인 mineral oil과 methyl isobutyl ketone, 그리고 1-octanol의 분리효율을 비교한 연구도 있다.<sup>52</sup> Table 2에 유기화합물의

분리에 사용되는 계면활성제와 검출 방법 등을 나타내었다.

## 6. 미래의 전망

이상에서 언급한 많은 장점을 가지고 있는 solvent sublation 기술은 실험과정이 비교적 단순하고 신속하여 많은 양의 시료를 효과적으로 처리할 수 있으며 혼적량의 성분을 분리·농축하는데 유용하게 사용될 수 있다. 그럼에도 불구하고 선택성이 높은 착화제의

Table 2. Separation of organic compounds

Species	Medium, Solvent	Surfactants	Observations	Reference
Hexachlorobutadiene, 2,4,6-trichlorophenol	Paraffin oil	HTMAB	pH 1.84	48
Monochlorobenzene	Salt, Ethanol		Modeling solvent sublation	49
Naphthalene, Pentachlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol	Mineral oil		Continuous system	50
Phorate	Fe(OH) <sub>3</sub>			51
Nitrobenzene, Isophorone, 2,6-dinitrotoluene, 2,4-dinitrotoluene	MIBK, 1-octanol, Paraffin oil	NaDDS		52
Alkylphenol ethoxylate	Ethyl acetate		HPLC	53
<i>o</i> -dichlorobenzene	1-octanol, 2-octanol, Mineral oil			54
Chlorobenzene, Trichlorobenzene, Naphthalene	Salt, Ethanol			55
Acid Red 114	Paraffin oil	NaLS		60
Direct Red 1	Paraffin oil	NaLS		61
Pentachlorophenol	Mineral oil			62

개발과 계면활성제의 연구가 적은 편이다. 한편 부선 과정의 자동화를 개발하여 실제적인 분석에 응용할 수 있도록 하는 연구도 계속 진행되어야 할 것이다. 따라서 많은 사람들이 계속해서 관심을 갖고 지속적인 참여를 할 수 있는 분야가 되리라 생각되며 기술개발이 끊임없이 이루어지면 혼적량의 물질을 분석하는 방법의 개선과 정밀산업분야에 매우 좋은 결과를 제공할 수 있을 것이다.

### 참고 문헌

- M. Caballero, R. Cela, J. A. Perez-Bustamante, *Talanta* **37**, 275(1990).
- J. S. Smith, K. T. Valsaraj, *Ind. Eng. Chem. Res.* **36**, 90(1997).
- J. Cervera, R. Cela, J. A. Perez-Bustamante, *Analyst* **107**, 1425(1982).
- J. Elhanan, B. L. Karger, *Anal. Chem.* **41**, 671(1969).
- A. Mizuike, M. Hiraide, *Pure & Appl. Chem.* **54**, 1555(1982).
- P. Sanciolo, I. H. Harding, D. E. Mainwaring, *Separation Sci. & Tech.* **27**, 375(1992).
- J. C. Schulz, G. G. Warr, *Ind. Eng. Chem. Res.* **37**, 2807(1998).
- L. Zhang, P. Somasundaran, V. Ososkov, C. C. Chou, *Colloids & Surfaces* **177**, 235(2001).
- K. Kubota, M. Yamada, H. Imakoma, S. Hayashi, K. Kataoka, *Ind. Eng. Chem. Res.* **37**, 576(1998).
- R. Rao, P. Stenius, *J. Pulp & Paper Sci.* **24**, 156(1998).
- F. H. B. Castro, A. G. Borrego, *J. Colloid & Interface Sci.* **173**, 8(1995).
- E. Kusaka, K. Maegawa, Y. Fukunaka, M. Ninae, Y. Nakahiro, *The Canadian J. of Chem. Eng.* **77**, 62(1999).
- S. D. Huang, Y. N. Li, C. S. Lin, *Environ.*

- Sci. Tech.* **29**, 1802(1995).
14. M. E. Khalifa, M. A. Akl, S. E. Ghazy, *Chem. Pharm. Bull.* **49**, 664(2001).
  15. S. E. Ghazy, *Anal. Sci.* **11**, 33(1995).
  16. M. A. Kabil, S. E. Ghazy, A. A. El-Asmy, Y. E. Sherif, *Anal. Sci.* **12**, 431(1996).
  17. M. A. Kabil, S. E. Ghazy, *Anal. Sci.* **11**, 817(1995).
  18. Y. Koide, H. Terasaki, H. Sato, H. Shosenji, K. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **69**, 785(1996).
  19. V. P. Nebera, P. M. Solozhenkin, A. I. Zouboulis, K. A. Matis, *Russian J. Appl. Chem.*, **73**, 1122(2000).
  20. M. K. El-Rahman, A. Maes, P. Cauwenberg, *Chem. Eng. Tech.*, **22**, 707(1999).
  21. K. E. Bremmell, G. J. Jameson, S. Biggs, *Colloids & Surfaces* **146**, 75(1999).
  22. N. A. Abdel-Khalek, A. M. A. Omar, *J. Chem. Eng. Data*, **44**, 138(1999).
  23. Omar A. M. A. Abdel-Khalek, Y. Barakat, *J. Chem. Eng. Data*, **44**, 133(1999).
  24. L. Evans, B. P. Thalody, J. D. Morgan, S. K. Nicol, D. H. Napper, G. G. Warr, *Colloids & Surfaces*, **102**, 81(1995).
  25. B. Thalody, G. G. Warr, *J. Colloid & Interface Sci.*, **175**, 297(1995).
  26. B. Thalody, G. G. Warr, *J. Colloid & Interface Sci.*, **188**, 305(1997).
  27. V. E. Haverd, G. G. Warr, *Langmuir* **16**, 157(2000).
  28. Z. Liu, F. M. Doyle, *Colloids & Surfaces*, **178**, 93(2000).
  29. L. Kellaway, G. G. Warr, *J. Colloid & Interface Sci.*, **193**, 312(1997).
  30. B. Thalody, G. G. Warr, *J. Chem. Educ.*, **76**, 956(1999).
  31. L. Zhang, S. Taniguchi, *International Materials Review*, **45**, 59(2000).
  32. Y. S. Kim, J. H. Shin, Y. S. Choi, W. Lee, Y. I. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **22**, 19(2001).
  33. Y. S. Kim, J. H. Shin, Y. S. Choi, W. Lee, Y. I. Lee, *Microchemical, J.*, **68**, 99(2001).
  34. Y. S. Kim, Y. S. Choi, H. S. Choi, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **19**, 1036(1998).
  35. Y. S. Kim, Y. J. Jung, H. S. Choi, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **19**, 50(1998).
  36. Y. S. Kim, Y. S. Choi, W. Lee, Y. I. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **22**, 821(2001).
  37. R. Cela, *Sep. Sci. Technol.*, **24**, 629(1989).
  38. H. Dong, S. Yang, J. Liu, *Anal. Sci.* **5**, 601(1989).
  39. Z. Liu, X. Yue, *Anal. Lett.*, **22**, 2353(1989).
  40. H. Dong, C. Deng, J. Cui, *Huaxue Fence*, **25**, 259(1989).
  41. B. Li, *Shiyu Huagong*, **23**, 536(1994).
  42. L. D. Skrylev, V. F. Sazonov, T. L. Skryleva, *Tekhnol. Vody*, **14**, 386(1992).
  43. Y. Wang, T. Deng, J. Ke, *J. Miner. Process*, **40**, 57(1993).
  44. B. Li, *Shiyu Huagong*, **24**, 571(1995).
  45. Z. Liu, *Fenxi Huaxue*, **24**, 1107(1996).
  46. K. Wada, T. Matsushita, S. Hizume, K. Kojima, *Bunseki Kagaku*, **37**, 405(1988).
  47. M. Takahashi, M. Hayashi, N. Yoshioka, T. Tanimoto, H. Takeuchi, *Nippon Kagaku Kaishi*, **9**, 812(1996).
  48. K. Y. Shih, W. D. Han, S. D. Huang, *Sep. Sci. Technol.*, **25**, 477(1990).
  49. J. Shibata, H. Tokunaga, *Technol. Rep. Kansai Univ.*, **36**, 61(1994).
  50. K. T. Valsaraj, X. Y. Lu, L. J. Thibodeaux, *ACS Symp. Ser.*, **509(Environ. Rem.)**, 116(1992).
  51. C. S. Lu, S. D. Huang, *Sep. Sci. Technol.*, **27**, 33(1992).
  52. J. Y. Horng, S. D. Huang, *J. Chin. Chem. Soc.*, **42**, 25(1995).
  53. N. M. A. Ibrahim, B. B. Wheals, *Analyst*, **121**, 239(1996).
  54. H. S. Shin, R. W. Coughlin, *Colloid Interface Sci.*, 138(1990).
  55. J. Shinbata, H. Tokunaga, *Kagaku Ronbunshu*,

- 21, 327(1995).
56. L. Simon, N. W. Loney, *Sep. Sci. Technol.*, **31**, (1996).
57. V. Osokov, B. Kebbrekus, M. Chen, *Sep. Sci. Technol.*, **31**, 213(1996).
58. V. Osokov, B. Kebbekus, C. C. Chou, *Sep. Sci. Technol.*, **31**, 1377(1996).
59. H. L. Chiu, S. D. Huang, *Sep. Sci. Technol.*, **26**, 73(1991).
60. J. Y. Huang, S. D. Huang, *Sep. Sci. Technol.*, **26**, 59(1991).
61. M. H. Cheng, S. D. Huang, *J. Colloid Interface Sci.*, **126**, 346(1988).
62. K. T. Valsaraj, L. J. Thibodeaux, *Sep. Sci. Technol.*, **26**, 37(1991).
63. K. T. Valsaraj, L. J. Thibodeaux, *Sep. Sci. Technol.*, **26**, 367(1991).
64. K. T. Valsaraj, L. J. Thibodeaux, *Sep. Sci. Technol.*, **26**, 529(1991).
65. X. Y. Lu, K. T. Valsaraj, L. J. Thibodeaux, *Sep. Sci. Technol.*, **26**, 977(1991).
66. J. S. Smith, K. T. Valsaraj, L. J. Thibodeaux, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 1688(1996).
67. J. S. Smith, L. F. Burns, K. T. Valsaraj, L. J. Thibodeaux, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 1700(1996).
68. J. A. Womack, J. C. Lichter, D. J. Wilson, *Sep. Sci. Technol.*, **17**, 897(1982).
69. D. J. Wilson, K. T. Valsaraj, *Sep. Sci. Technol.*, **17**, 1387(1982).
70. T. Lionel, D. J. Wilson, D. E. Pearson, *Sep. Sci. Technol.*, **16**, 907(1981).
71. L. K. Foltz, J. K. N. Carter, D. J. Wilson, *Sep. Sci. Technol.*, **21**, 57(1986).