

## 분포계수와 컬럼길이에 대한 엘루션피이크 및 Halbwertsbreite 의 의존성

金東洵<sup>†</sup> · 柳海日<sup>\*</sup>

충북대학교 자연과학대학 화학과

\*충남대학교 공업교육대학 화공과

(1982. 5. 19 접수)

## Abhängigkeit des Elutionsmaximums und der Halbwertsbreite vom Verteilungskoeffizient und der Säulenlänge

Dong Won Kim<sup>†</sup> and Hai Il Ryu<sup>\*</sup>

*\*Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Daejeon 300-31, Korea*

*Department of Chemistry, College of Natural Sciences,*

*Chungbuk National University, Cheongju 310, Korea*

(Received May, 19, 1982)

**요 약.** 분포계수 1.3에서 325의 범위에 걸쳐, 엘루션 피이크의 분포계수에 대한 의존성이 선형적임을 발견하였다. 또한 Halbwertsbreite도 분포계수에 대하여 선형관계에 있음을 발견하였다. 나트륨과 세슘의 엘루션을 통하여, 컬럼길이에 대한 선형적 의존관계에 있음을, 길이 30cm에서 540cm의 컬럼을 사용하여 확인할 수 있었다. 컬럼길이에 대한 Halbwertsbreite는 비선형적 의존관계를 가지고 있음을 발견하였다. 컬럼길이의 증가에 따른 Halbwertsbreite의 증가되는 정도는, 서서히 약화된다. 컬럼길이의 증가에 따른 Halbwertsbreite의 강한 편기는, 분포계수차가 매우 작은 물질의 분리에 길이가 긴 컬럼을 사용하는 것이 좋다는 것을 알려준다.

**ZUSAMMENFASSUNG.** Bei Verteilungskoeffizient-Werten von 1,3 bis 325 wurde eine lineare Abhängigkeit sowohl der Halbwertsbreite als auch des Elutionsmaximums vom Verteilungskoeffizient gefunden. Die Elutionsversuche an Natrium und Cäsium haben gezeigt, daß eine lineare Abhängigkeit zwischen Säulenlänge und Elutionsmaximum besteht. Dieses Verhalten konnte bei 30cm bis 540cm Säulenlänge bestätigt werden. Es ist keine lineare Abhängigkeit zwischen Säulenlänge und Halbwertsbreite. Es ist zu sehen, daß die Halbwertsbreite mit großer wachsender Säulenlänge schwach abfallen.

Das stärkere Abbiegen der Halbwertsbreite bei wachsender Säulenlänge für Substanzen mit geringeren Verteilungskoeffizientunterschied weist auf eine deutliche Verbesserung der Trennung bei Verwendung von großen Säulenlängen hin.

### 1. 서 론

Martin과 Synges<sup>1</sup>에 의하여 최초로 분배크로마토그래피가 개발된 후에, 많은 과학자들이 이 분야에 대한 연구에 종사하였다. Martin과 그

의 공동연구자<sup>2</sup>들은 이와같은 연구를 종이크로마토그래피의 개발에까지 확장하였다. 엘루션크로마토그래피에 대한 이론적 연구는 여러 분야에 걸쳐 이루어졌다. Deininger<sup>3</sup>는 컬럼을 통하여 흐르는 유체의 성질과 분배의 현상을 이론적으

로 규명하였으며, Bobleter 와 그의 공동 연구자들<sup>4,5</sup>은 흡착과 엘루션의 형태 및 effluent 와의 관계를 체계적으로 연구하였다. Dincler 와 Bobleter 는 엘루션 크로마토 그라피에 있어서, effluent 의 농도, 부피 및 컬럼단면적과의 관계를 이론적으로 규명하였다. 그러나 아직 엘루션 피이크 및 Halbwertsbreite 와 분포계수 및 컬럼길이와의 관계를 체계적으로 연구한 바는 없다. 따라서 저자들은 본 연구를 통하여, 분포계수와 컬럼길이가 엘루션 피이크에 어떤 영향을 끼치는가를 알아보려고 한다. 또한 본 연구를 통하여, 분포계수와 컬럼길이가 엘루션 크로마토그라피에 있어서 Halbwertsbreite 에 대하여 어떤 의존관계를 갖는가 알아보려고 한다. 그러므로써 본리에 좋은 조건도 함께 알아보려는 것이다.

## 2. 실험

### (1) 시약 및 재료

해당하는 농도의 염산 및 전해질 수용액을 만들기 위하여 시약용 HCl, NaCl, 및 CsCl (Merck, Darmstadt)을 사용하였다.

0.1M NaCl 과 CsCl 용액을 분포계수 측정에 사용하였다. 흡착에 사용된 전해질 용액은 0.01M NaCl-0.03M HCl 및 0.01M CsCl-0.03M HCl 이었다<sup>7</sup>. 이온교환수지로서, 강산성 양이온 교환수지, Dowex 50W×8, 20~50mesh, H-Form 을 사용하였다.

### (2) 기구 및 장치

나트륨과 세슘의 정량분석에는 Atomic Absorption/Flame Spectrophotometer (AA-630, Shimadzu)를 사용하였다. 엘루션을 위하여 Peristaltische Pumpe (Recychrom type 4912 Ader Firma LKB Produkter AB, Schwen)와 Fraktionensammler 가 사용되었다. 반경 0.3cm, 길이 30cm, 90cm 의 컬럼을 사용하였고, 길이가 긴 270cm 및 540cm 의 컬럼은 길이 90cm 의 컬럼을 3개 혹은 6개 같은 높이로 장치한 후, 튜브를 써서 사이폰식으로 연결하여 사용한 것이다. 즉 첫번째 컬럼의 하단을 두번째 컬럼의 상단에, 두번째 컬럼의 하단을 세번째 컬럼의 상단에 연결한 것이다.

### (3) 분포계수

배치방법으로 분포계수를 측정하였다<sup>8~10</sup>. 건조된 H-Form 의 이온교환수지 1g 을 칭량하여 100ml 들이 폴리에틸렌 병에 넣고, 여기에 해당하는 0.1M 전해질 용액을 1ml 가하였다. 그리고 해당하는 농도의 염산용액을 49ml 가한다음 마개를 잠그고, 24시간동안 흔들어서 주었다. 교환 평형에 도달한 용액을 일정량 취하여 나트륨과 세슘의 양을 정량분석하고, 다음 식에 의하여 분포계수를 계산하였다<sup>8~10</sup>.

$$K_d = \frac{(C_{St} - C_{Gt}) V_{Lsg}}{C_{Gt} \cdot M_p} \quad (1)$$

여기서  $K_d$  는 분포계수이다.  $C_{Gt}$  와  $C_{St}$  는 각각 평형에 도달했을 때와 표준용액중의 전해질의 농도이다. 그리고  $M_p$  와  $V_{Lsg}$  는 각각 이온교환수지의 무게와 전체용액의 부피인데, 본 실험에서  $M_p$  와  $V_{Lsg}$  는 각각 1g 및 50ml 이다.

### (4) 엘루션

본 실험에서 엘루엔트로써 여러가지 농도의 염산을 사용하였다. H-Form 의 양이온 교환수지, Dowex 50W-×8, 20~50mesh 를 약 1M 농도의 염산으로 10여회 씻어낸 다음 증류수로 씻어낸다. 그리고 해당하는 이온교환컬럼에 이온교환수지를 채웠다. 그런다음 증류수로 이온교환수지를 다시 씻어내어, 이온교환컬럼의 하부에 유출되어 나오는 증류수가 증성이 되도록 하였다. 마지막으로, 해당하는 농도의 염산으로 이온교환컬럼의 하부에 유출되어 나오는 염산의 농도가 컬럼의 상부에 가하는 염산의 농도와 같아질때까지 위와 똑같은 조작을 되풀이 하였다. 그런다음 해당하는 전해질 용액을 각각  $\frac{1}{6}$  컬럼 부피만큼 취하여 컬럼상부에 흡착시키고, 0.8ml/Min 의 엘루션 속도로 해당하는 농도의 염산을 사용하여 엘루션 하였다. 내부반경 0.3cm, 높이 30cm 인 컬럼의 컬럼부피는 8.5ml 인데, 이 컬럼부피의  $\frac{1}{6}$  은 1.4ml 이다. 분별된 용액을 일정량 취하여 정량분석에 사용하였고, 컬럼길이가 길 때는 엘루션에 Peristaltische Pumpe 를 사용하였다.

### (5) 분석방법

분포계수의 측정과 엘루션에서의 나트륨 및 세슘의 정량분석은 Atomic Absorption/Flame Spectrophotometer (AA-630, Shimadzu)를 사용하여 이루어졌다. 나트륨은 파장 5890Å에서 측정하였으며, 그때의 Lampe Strömung은 10mA 이었고, 슬릿너비는 1.9Å 이었다. 그리고 유지기체, 즉 공기의 흐름속도는 10l/min로 하였으며, 연료기체(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)의 속도는 2.4l/min 이었다. 세슘의 측정은 파장 8521Å에서 수행하였으며, 그때의 Lampe Strömung은 16mA 이었다. 슬릿너비는 나트륨 측정때와 동일한 1.9Å 이었으며, 유지기체의 속도는 10l/min로 하였다. 그리고 연료기체(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)의 속도는 2.4l/min로 하였다<sup>11</sup>.

3. 결과 및 고찰

염산농도에 대한 나트륨과 세슘의 분포계수의 의존성이 Fig. 1에 그려져 있다.

Fig. 1을 통하여 알수 있는 바와 같이, 염산의 농도가 증가함에 따라 나트륨과 세슘의 분포계수가 급격히 감소한다. 그러나 동일한 염산농도하에서 나트륨과 세슘의 분포계수는 일정한 차이를 나타내고 있으며, 전체적으로는 세슘의 분포계수가 나트륨의 분포계수에 비하여 크다는 것을 알 수 있다. Fig. 1을 통하여 분포계수차가 매우 작은 염산농도를 발견할 수 있으며, 0.05M 및 0.25M 염산농도하에서의 나트륨과 세슘의 분포계수는 94.5와 86.7이다. 분포계수와 엘루션피크 및 Halbwertsbreite와의 관계가 분포계수 1.3으로부터 325에 걸쳐 Fig. 2와 3에 그려져 있다. Halbwertsbreite는 엘루션피크 높이의 1/2지점에서의 엘루션 커브의 폭이다. Halbwertsbreite의 값이 작을 수록 분리에 효과적이다.

Fig. 2와 3을 통하여 알 수 있는 바와같이, 엘루션피크와 Halbwertsbreite는 분포계수에 대하여 선형적 의존관계에 있다. 이와같은 관계는 Mayer와 Tompkins<sup>12,13</sup>에 의하여 예견되어진 이론과 합치되는 것으로서, 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있음을 실험적으로 알 수 있었다. 방정식(2)는 실험적으로 발견한 것이며, Mayer와 Tompkins의 이론을 구체적으로 확인하고 확장

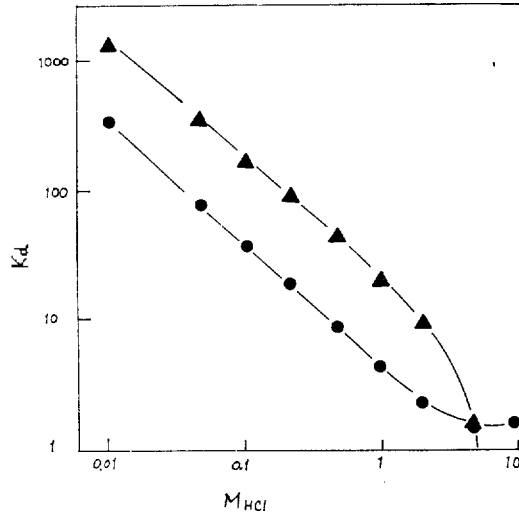


Fig. 1. Distribution coefficients of sodium and cesium in various concentrations of hydrochloric acid. ●; Sodium, ▲; Cesium.

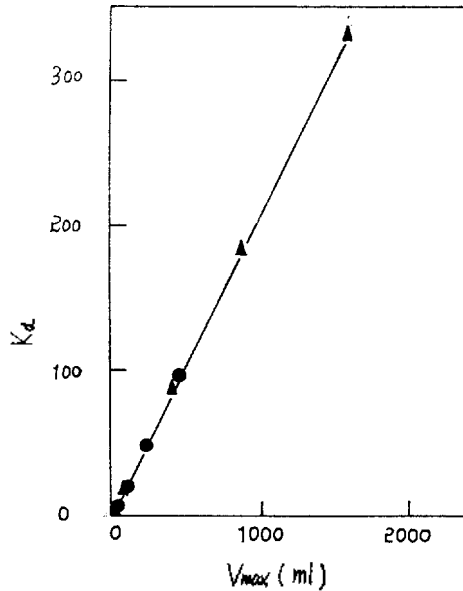


Fig. 2e. Various positions of elution maximum for the dependence of distribution coefficient. Column: 0.3cm x 30cm, Column volume: 8.5ml, Ion exchanger: Dowex 50W-x8, 20~50mesh, Adsorption amount: 1/6 column volume, Eluent: HCl, Elution velocity: 0.8ml/min Ionexchange capacity: 3.568. ●; Sodium ▲; Cesium.

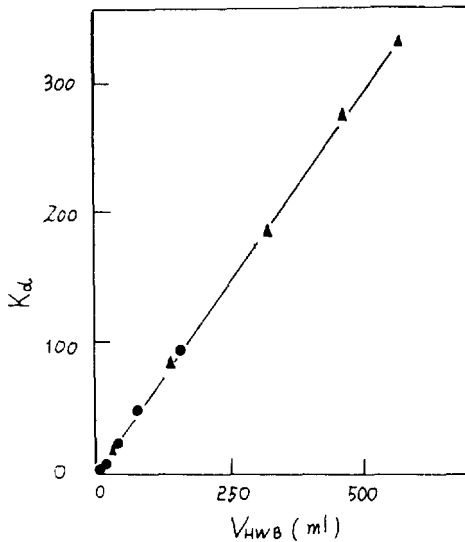


Fig. 3. Halbwertsbreite for the dependence of distribution coefficients. ●; Natrium, ▲; Cesium.

한 것이다.

$$V_{max} = K_p K_d M_p \approx K_d (1 - \beta) V_p \quad (2)$$

여기서  $V_{max}$ 는 엘루션피이크, 즉 Elutionsmaximum이고,  $M_p$ 는 이온 교환수지의 양을 무게로 나타낸 것이며,  $K_p$ 와  $V_p$ 는 각각 상수 및 컬럼 부피를 나타낸다.  $\beta$ 는 Zwischenkornvolumensanteil로서 일반적으로 약 0.4이다. 그러나 본 실험에서 얻은 값은 0.43이었다. 본 실험에서  $M_p$ 의 값은 3.568g이었고, 실험적으로 얻은  $K_p$ 의 값은 1.35인데, 이것은  $V_{max}/K_d M_p$ 의 값이다. 방정식(2)는 컬럼길이  $L$ 이 일정할 때만 성립한다.

또한 분포계수와 Halbwertsbreite와의 관계는 다음과 같이 나타낼 수 있음을 실험적으로 알았다. 방정식(3)도 역시 컬럼길이,  $L$ 이 일정할 때만 성립한다.

$$V_{HWB} = K_H K_d \quad (3)$$

여기서  $V_{HWB}$ 는 Halbwertsbreite를 ml로 나타낼 것이고,  $K_H$ 는 상수이다. 실험적으로 얻은  $K_H$ 의 값은 1.78이고, 이것은  $V_{HWB}/K_d$ 의 값이

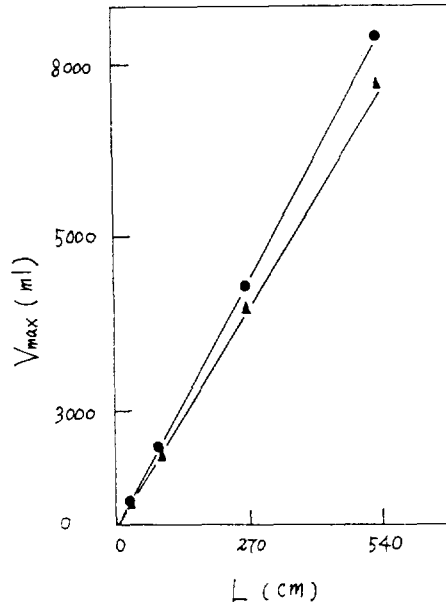


Fig. 4. Positions of elution maximum for the dependence of column length. Column: 0.3cm × 30cm, 90cm, 270cm and 540cm; Ionexchanger: Dowex 50W-×8, 20~50mesh; Adsorption: 1/6 column volume; Eluent: HCl; Elution velocity: 0.8ml/min  $K_d^{Na} = 94.5$  in 0.05M HCl,  $K_d^{Cs} = 86.7$  in 0.25M HCl. ●; Natrium, ▲; Cesium.

다. 방정식(2)를 (3)에 대입하여 다음식을 얻을 수 있다.

$$V_{HWB} = \frac{K_H}{K_p} \cdot \frac{V_{max}}{M_p} \approx \frac{K_H}{1 - \beta} \cdot \frac{V_{max}}{V_p} \quad (4)$$

실험적으로 얻은 상수의 값을 대입하여, 엘루션 피이크에 대한 Halbwertsbreite의 의존성을 다음과 같은 방정식으로 나타낼 수 있다.

$$V_{HWB} = 1.32 \left( \frac{V_{max}}{M_p} \right)_L \approx 3.12 \left( \frac{V_{max}}{V_p} \right)_L \quad (5)$$

여기서 상수 1.32와 3.12는 각각  $K_H/K_p = 1.78/1.35$  및  $K_H/(1 - \beta) = 1.78/0.57$ 의 값이다.

이와같은 관계는 컬럼길이,  $L$ 이 일정할 때만 이론적으로 타당하다. 컬럼길이 변화하면, 방정식(6)을 통하여 알 수 있는 바와같이  $V_{max}$ 는

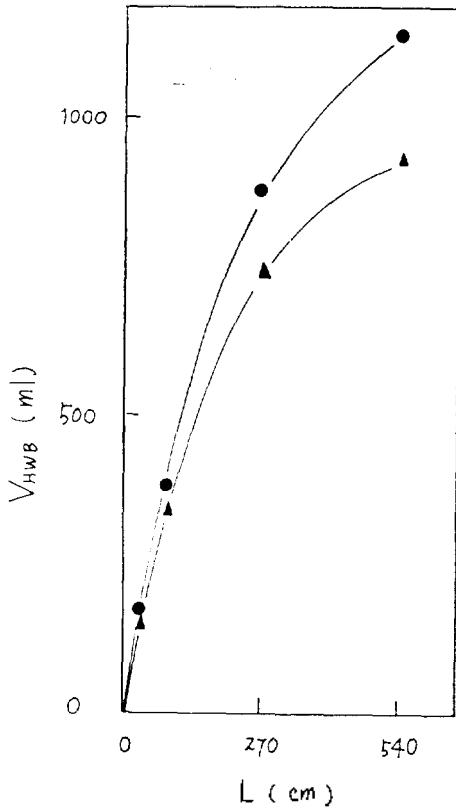


Fig. 5. Halbwertsbreite for the dependence of Various column lengths. ●: Natrium, ▲: Cesium.

컬럼길이  $L$ 에 비례하여 변화하나  $V_{HWB}$ 는 그렇지 않기 때문이다. Fig. 5를 보면 그 사실을 알 수 있다.

컬럼길이에 대한 엘루션피이크의 의존관계가 Fig. 4에 나타나 있다. 그림을 통하여 알 수 있는 바와같이, 컬럼길이와 엘루션피이크는 서로 선형적 의존관계에 있다.

실험적인 결과로부터, 이 사실은 다음과 같은 방정식으로 표시할 수 있음을 알았다.

$$V_{max} = L_p K_d L \quad (6)$$

여기서  $L_p$ 는 상수이고,  $L$ 은 컬럼길이이다.

컬럼길이와 Halbwertsbreite는 비선형적 의존 관계에 있음을 Fig. 5를 통하여 알 수 있다.

Halbwertsbreite는 컬럼길이에 대하여 선형적인 의존관계에 있지않고, 컬럼길이의 증가에 따

른 Halbwertsbreite의 증가되는 정도는 서서히 약화된다.

이와같은 사실은, 컬럼길이가 증가함에 따라 분포계수가 매우 작은 물질을 분리하는데 매우 효과적이라는 것을 알려주는 것이다. 엘루션피이크는 컬럼길이에 대하여 선형적인 의존관계에 있으나, Halbwertsbreite는 컬럼길이가 증가함에 따르 그 증가되는 정도가 서서히 약화되기 때문이다. 방정식 (2)로부터 (6)을 통하여, 우리들은 분포계수와 컬럼길이에 대한 엘루션피이크 및 Halbwertsbreite와의 관계를 체계적으로 확립할 수 있었다.

한편 방정식 (2)와 (3)에 나타나 있는 바와같이, 분포계수에 대하여 엘루션피이크와 Halbwertsbreite는 엄밀한 일차의존관계에 있기 때문에, 분포계수의 증가는 분리에 아무런 효과가 없다는 것을 알 수 있다. 또한 엘루션 크로마토그래피에 있어서 물질분리에 효과적인 분포계수의 값은 작을수록 좋으며, 분포계수의 차가 클수록 좋다는 것을 알 수 있다. 그러나 분포계수차의 절대값이 같더라도 분포계수의 상대적인 값이 크면 물질분리에 비 효과적임을 알게된다.

예를들면, 분포계수의 값이 0.5 및 20.5인 경우와 135 및 155인 경우, 다같이 그 차이는 20이지만, 후자의 경우는 거의 분리가 불가능하다는 것이다.

본 연구를 통하여, 우리들은 엘루션 크로마토그래피에 있어서 분포계수와 컬럼길이가 엘루션 피이크 및 Halbwertsbreite에 어떤 영향을 미치는가를 실험적으로 확인할 수 있었고, 또한 체계화 할 수 있었다. 그리고 분리에 좋은 조건을 알 수 있었다.

### 인 용 문 헌

1. A. J. P. Martin and R. L. M. Synge, *Biochem. J.*, **35**, 1358 (1941).
2. R. Consden, A. H. Gordon and A. J. P. Martin, *Biochem. J.*, **38**, 224 (1944).
3. G. Deininger, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **77**, 145 (1973).
4. O. Bobleter, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **69**, 874 (1965).

5. O. Bobleter, G. Dincler and C. Sabau, *Mikrochim. Acta*, 310 (1971).
6. G. Dincler and O. Bobleter, *Z. Phys. Chem., N. F.*, 86, 156 (1973).
7. F. Nelson *et al.*, *J. Chromatg.*, 20, 107 (1965).
8. K. Dorfner, Ionenaustauscher, 3. Aufl. Walter de Gruyter, 47 (1970).
9. F. W. E. Strelow and M. D. Bishoff, *Anal. Chem. Acta*, 62, 351(1972).
10. J. Korkisch and S. S. Ahluwalia, *Talanta*, 14, 155(1967).
11. The Manual of Shimadzu Atomic Absorption/Flame Spectrophotometer, Model AA-630, Shimadzu Seisakusho LTD. Kyoto (1981)
12. S. W. Mayer and E. R. Tompkins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 2866(1947).
13. E. R. Tompkins and S. W. Mayer. *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 2859(1947).