

## Hydrophobic Reagent를 흡착시킨 분리관에서 양이온 분리

嚴泰允 · 趙祺秀<sup>†</sup> · 金演斗<sup>\*</sup>

한국에너지연구소

<sup>\*</sup>충남대학교 이과대학 화학과

(1987. 2. 11 접수)

## Separation of Cations on the Hydrophobic Reagent Coated Column

Tae Yoon Eom, Kih Soo Joe, and Youn Doo Kim<sup>\*</sup>

Korea Advanced Energy Research Institute P.O. Box 7 Daedukdanji, Chungnam 300, Korea

<sup>\*</sup>Department of Chemistry, Chungnam National University Dae Jeon 300-31, Korea

(Received February 11, 1987)

**요 약.** C<sub>18</sub> 역상 충전제에 1-eicosylsulfate(C<sub>20</sub>H<sub>41</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>)를 흡착하는 조건을 조사하였으며 1.46×10<sup>-4</sup>M의 흡착용액(25% 아세토니트릴 수용액) 1.2 l를 통과시켰을 때 흡착평형이 일어났다. 이 분리관은 0.05M α-HiBA 용리액 10 l까지 안정하였으며 Eu, Nd, Ce, La에 대한 분리관효율은 0.15M α-HiBA 용리액 1.0 ml/min에서 약 0.04 mm의 HETP를 나타내었다. 이 흡착분리관으로 희토류 원소 및 전이원소들을 개별 분리하였다.

**ABSTRACT.** 1-eicosylsulfate(C<sub>20</sub>H<sub>41</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>) was coated onto 5μm C<sub>18</sub> reversed phase column. Adsorption equilibrium was reached when 1.2 l of 1.46×10<sup>-4</sup>M in 25% acetonitrile solution passed through the column. This coated column proved to be stable up to 10 l of 0.05 M α-HiBA eluent used. The column efficiencies of Eu, Nd, Ce and La measured were about 0.04 mm of HETP using 0.15M α-HiBA eluent at a flow rate of 1.0 ml/min. This column was used to separate some lanthanides and transition metal ions, and showed an excellent resolution, respectively.

### 서 론

1975년 이온크로마토피가 처음 소개되어<sup>1</sup> 이온성물질들을 신속하게 분리 정량하는데 전환점을 이룩하였다. 이 시스템은 전기전도도 검출법을 적용하므로 이온 분리관외에 이온억제제를 사용하여 용리액의 전도도를 낮추어 주어야하며 이와 같은 이온억제제 사용은 분해능의 감소, 알맞는 용리액의 선택 및 이온억제제 재생 등의 제약조건이 따르고 있다. 따라서 낮은 이온교환능을 갖는 다공성 styrenedivinyl benzene(SDVB)<sup>2,3</sup> 수지 혹은 실리카 이온교환체를 사용하거나 또는 낮은 농도(~0.1mM)의 방향족산(벤젠산, 프탈산, 살리실산)을 용리액으로 사용하여<sup>4-6</sup> 이온억제제를 사용하지 않고 전기전도도 검출법으

로 음이온들을 분리 정량하였다.

그리고 알칼리 및 알칼리 토족 이온들은 낮은 이온교환능을 갖는 SDVB 수지와 이온억제제를 함께 사용하여 전기전도도 검출법으로 분리정량할 수 있지만 전이 원소의 경우 염기성 이온억제제에서 침전현상이 일어나므로 그 적용이 제한적이었다<sup>7</sup>. 또한 대부분의 금속이온들에 대해 직접 UV/VIS 검출법을 적용할 수 없으므로 발색제를 사용하는 Post-Column 반응 검출법<sup>8</sup>이 이용되었으며 이 방법은 적은 불감부피를 갖는 혼합기<sup>9</sup>(1~10 μl)를 사용하므로 정량한계가 매우 낮고(0.1~5ng) 온도변화에 의한 영향이 적으며 발색제의 종류에 따라 선택성 및 감도를 조절할 수 있다.

최근에는 실리카모체 또는 SDVB 중합체의 역

상충전제에다 분자량이 큰 알킬사슬을 가진 이온쌍형성제를 영구적으로 흡착시키거나 또는 용리액과 함께 사용하는 동적계(Dynamic System)로 금속이온들을 분리하고 있다.<sup>5,10~12</sup>

특히 이와 같은 시스템은 역상표면에서만 물질이동이 일어나므로 다공성 수지에 비해 분리효율이 매우 좋은 것으로 알려져 있다.

일반적으로 이온쌍형성제를 용리액에 녹여 함께 사용하는 동적계가 흡착분리관보다 편리하지만 분리된 성분을 다시 측정하고자 할때는 이온쌍형성제가 방해될 수 있으므로 흡착분리관이 유리하다. 본 실험에서는 C<sub>18</sub> 역상분리관에 1-eicosylsulfate 의 흡착조건과 흡착된 분리관의 안정도를 검토하였으며 Post-Column 반응 검출법을 적용 회토류 원소와 몇가지 전이원소들을 분리하였다.

## 실 험

**기기 및 시약.** HPLC 장치로는 Solvent Delivery Pump(M 6000, Waters Associates), Rheodyne injection valve(Rheodyne 7125, Rheodyne), UV/VIS 흡수분광 검출기(M 440, Waters Associates) 기록계(Varian A-25, Varian) 및 역상분리관인 Supelcosil LC-18(15×0.46cm, 5μm, supelco)을 사용하였다. 그리고 Post-Column 반응을 위한 발색시약 주입장치(0.5ml/min 유속)를 함께 사용하였다.

실험에 쓴 증류수는 Milli-Q System으로 정제한 3차 증류수를 사용했으며 α-Hydroxyisobutyric acid (α-HiBA, Sigma Co.)을 물에 녹인 다음 양이온 교환수지(AGMP-50) 관(30×4cm)을 통과시켜 정제한 후 다시 Millipore filter(Nylon 6.6, 0.45μm)로 여과하여 용리액으로 사용하였다. 1-eicosylsulfate (Regis Chem. Co) 용액은 25% 아세토니트릴(AN, Fisher, Co, HPLC Grade) 수용액에 녹인후 여과하여 불용성물질을 제거하였다. 발색제로 사용한 2,2'-1,8-dihydroxy-3,6-disulpho-2,7-naphthalene-bis-(azo) dibenzene-arsonic acid (Arsenazo III)와 Pyridyl-azoresorcinol (PAR)는 Merck 계 GR 급을 정제하지 않고 사용하였고 회토류 원소 및 전이원소

이온은 Spex Industries 및 Fisher 표준용액을 각각 사용하였다

**분리관 흡착.** 분리관 흡착은 이미 알려진 방법<sup>13</sup>으로 하였으며 우선 80% AN 수용액으로 역상분리관을 세척하였다. C<sub>20</sub>H<sub>41</sub>SO<sub>4</sub>Na 일정양을 25% AN 수용액에 녹인 다음 이용액을 0.5ml/min 유속으로 여과장치를 거쳐 분리관을 통과시켰으며 흡착이 완료된 다음 증류수로 씻어 흡착제를 역상표면에 고정시켰다.

## 결과 및 고찰

알킬사슬이 긴 소수성 이온쌍형성제는 역상 분리관에 알킬사슬이 짧은것 보다 강하게 흡착되므로 이온교환 흡착제로 이용되고 있다.  $1.0 \times 10^{-4}M$ ,  $1.46 \times 10^{-4}M$  및  $1.58 \times 10^{-4}M$ 의 1-eicosylsulfate 용액을 C<sub>18</sub> 역상분리관에 일정양씩 통과시킨 다음 회토류 원소의 머무름 시간을 측정하여 크기 인자(*k'*)를 구하였다.

이때 이온쌍형성제의 긴 알킬사슬이 C<sub>18</sub> 충전제의 octadecyl 그룹과 소수성인력에 의해 역상표면에 음의 전기를 띤 이온교환층이 형성된다<sup>14</sup>. (Fig. 1). 이 흡착 분리관은 빠른 물질이동에 의한 우수한 분리관 효율과 이온교환능을 쉽게 변화시킬 수 있는 것이 장점이며 흡착제의 농도, 흡착제의 소수성 및 흡착용액중의 유기용매함량 등에 의해 이온교환능을 조절할 수 있다. 흡착용액의 양에 따라 La, Ce, Nd, Eu의 *k'*을 측정할 결과 Fig. 2와 같이 나타났다.  $1.46 \times 10^{-4}M$  약 1.2l에서 흡착평형이 일어난 것으로 생각되며 1.5l까지 더이상 *k'*이 증가하지 않았다. 다시  $1.58 \times 10^{-4}M$  용액으로 교체되었을 때 평형이

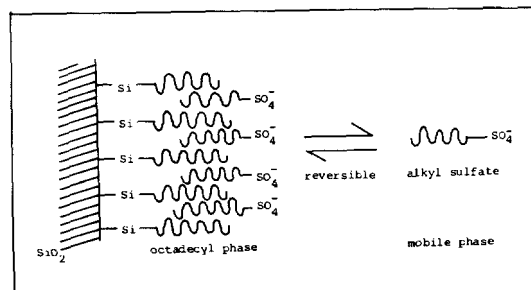


Fig. 1. Modified ion exchanger with alkyl sulfate onto C<sub>18</sub> reversed phase.

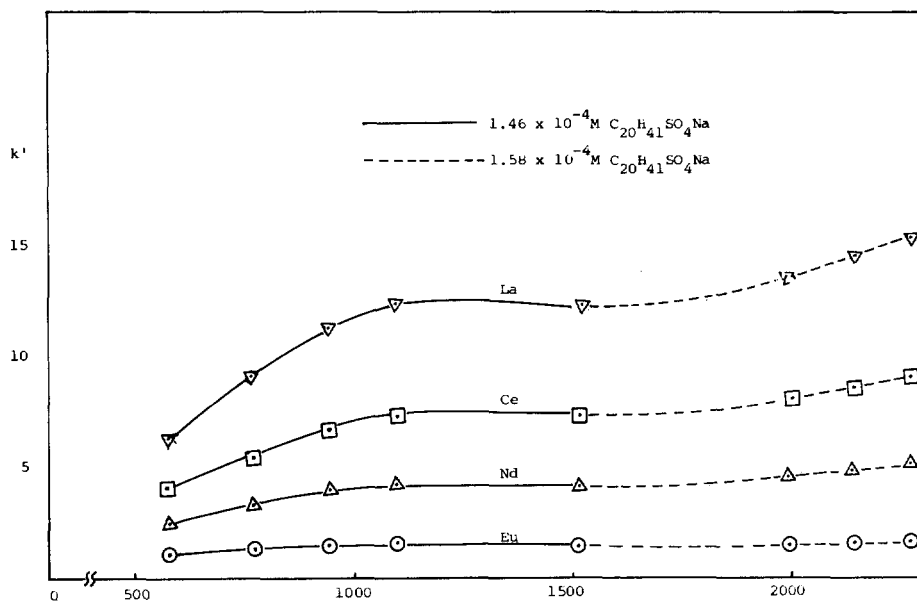


Fig. 2. Variation of capacity factors according to the amount of  $C_{20}H_{41}SO_4Na$  coated. Eluent,  $0.15M \alpha$ -HiBA pH 3.8-Flow rate,  $1ml/min$ .

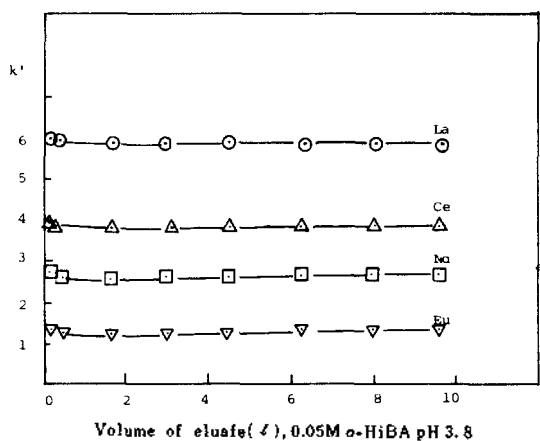


Fig. 3. Variation of capacity factors as a function of eluent passed through the column. Column,  $606ml$  of  $1 \times 10^{-4}M C_{20}H_{41}SO_4Na$  coated on  $C_{18}$  reversed phase.

깨어지기 시작하여  $2.2l$ 까지  $k'$ 이 증가하였다. 흡착된 1-eicosylsulfate를 제거하여 역상분리관을 재생시킬 때는 80% AN 수용액  $100ml$  정도로 90% 이상 탈착되었지만 소량의 잔류성분을 완전히 제거할때까지는  $1,000ml$  이상 소요되었다. Fig. 3에서는  $1.0 \times 10^{-4}M$ 의 용액  $606ml$ 를

같은 종류의 분리관에 흡착시킨 후 그 안정도를 측정하였는데  $0.05M \alpha$ -HiBA (pH 3.8) 용액에  $10l$ 까지  $k'$ 이 변하지 않았다. 초기의  $k'$ 이 약간 감소한 것은 이동상의 조성변화에 따른 흡착에 관계되는 알킬 그룹의 재배치<sup>15</sup> 때문으로 생각된다.

그리고  $0.05M$  보다 더 진한  $\alpha$ -HiBA 용액을 사용할 경우 용액의 소수성이 감소하므로 염착 효과에 의해 흡착된 알킬 그룹이 더 안정한 것으로 설명되고 있다<sup>16</sup>.  $1140ml$ 의  $1.46 \times 10^{-4}M$  흡착용액이 통과된 분리관에서  $0.25M \alpha$ -HiBA (pH 3.8) 용액으로 희토류 원소에 대한 분리관 효율<sup>17</sup>을 측정할 결과  $0.6 \sim 2.2mm/sec$ 의 용리속도에서  $0.02 \sim 0.06mm$ 의 HETP를 나타내었다(Fig. 4). 이 결과는 같은 역상분리관에서 1-octane sulfonate를 이온상호 작용제(ion interaction reagent)로 사용하는 동적계에서의 결과와 유사하게 나타났으며(Fig. 5) 이것은 두 시스템이 같은 이온 교환 메카니즘을 보이고 있기 때문이다. Fig. 6에서는 관교환능 변화에 따른 희토류 원소의 분리관 효율을 나타낸 것인데  $0.15M$

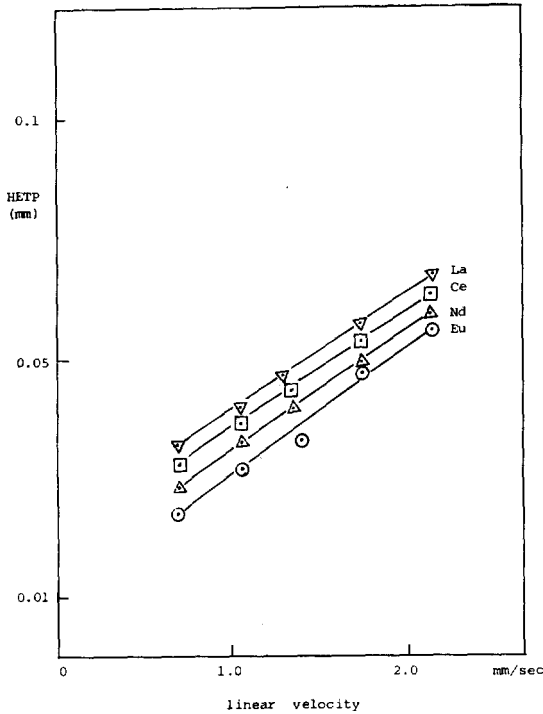


Fig. 4. Column efficiencies as a function of linear velocity on  $C_{20}H_{41}SO_4Na$  coated column. Coating solution flowed: 1140 ml of  $1.46 \times 10^{-4}M$ , Eluent;  $0.25 M \alpha$ -HiBA pH 3.8, Sample; 40 ng each.

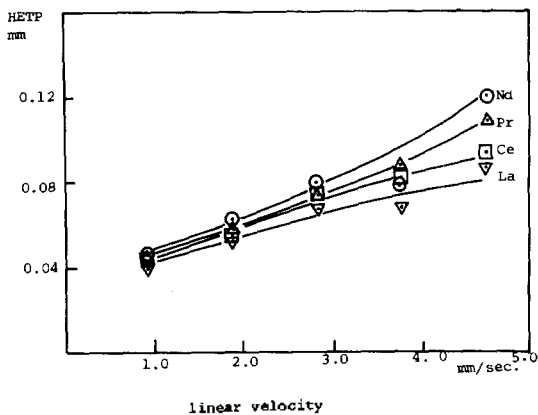


Fig. 5. Column efficiencies as a function of linear velocity on dynamic system containing 1-octane sulfonate. Column, LC-18,  $15 \times 0.46$  cm,  $5 \mu m$ . Eluent,  $0.25 M \alpha$ -HiBA containing  $0.01 M C_8H_{17}SO_3^-$  pH 3.8 Sample, 20 ng each.

$\alpha$ -HiBA (pH 3.8) 용리액에서 평균 0.04 mm의 HETP를 나타내었으며 이온교환능 증가에 따라

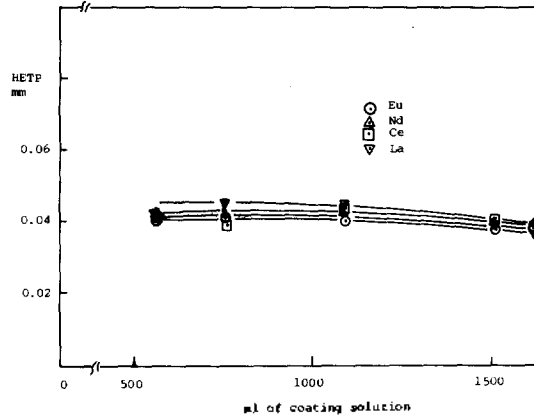


Fig. 6. Column efficiencies according to the amount of coating solution passed through the LC-18 column. Column,  $1.46 \times 10^{-4}M C_{20}H_{41}SO_4Na$  coated Eluent,  $0.15 M \alpha$ -HiBA pH 3.8. Flow rate,  $1.0 ml/min$ . Sample, 40ng each.

거의 일정한 값을 나타내고 있다. 특히 흡착용액이 1.2l 이상 통과한 구역에서는 분리관 효율이 조금씩 좋아지고 있는데 이것은 이점이 관고환능이 평형에 도달한 영역으로 균일한 흡착에 의한 빠른 물질이동 때문으로 생각된다. Fig. 7에 4개의 희토류 원소에 대한 분리 크로마토그램을 나타내었으며 모두 정상(normal phase)에서의 선택성과 같고 바탕선 분해능으로 분리되었다. 이것은 역상표면에 흡착된 음의 전기를 띤 흡착제가 양이온 교환체 역할을 하기 때문이며 이 시스템에서 14개의 희토류 원소에 대한 일정 농도의 용리액으로 분리(isocratic separation)를 한 경우 무거운 원소 2~3개가 중첩되었으며 (Fig. 8) La는 대단히 높은 머무름 시간(~30분)을 나타내었다. 그러나 용리액을 농도 기울기법으로 분리할 경우 보다 빠른 시간내에 전희토류 원소를 개별분리할 수 있을 것으로 생각된다<sup>12</sup>. 분리된 희토류 원소의 검출은 Arsenazo III를 전이원소 및 Pb는 PAR를 Post-Column 반응으로 각각 658 nm와 546 nm에서 흡광도를 측정하여 검출하였다. 몇개의 전이원소 및 Pb의 분리된 예를 Fig. 9에 나타내었으며 30분 이내에 모두 개별 분리되었다. Pb의 경우 퍼크모양이 비대칭이고 바탕선이 넓어서 분리관 효율이 떨어졌는데 이것은  $\alpha$ -HiBA 매질내에서 Pb의

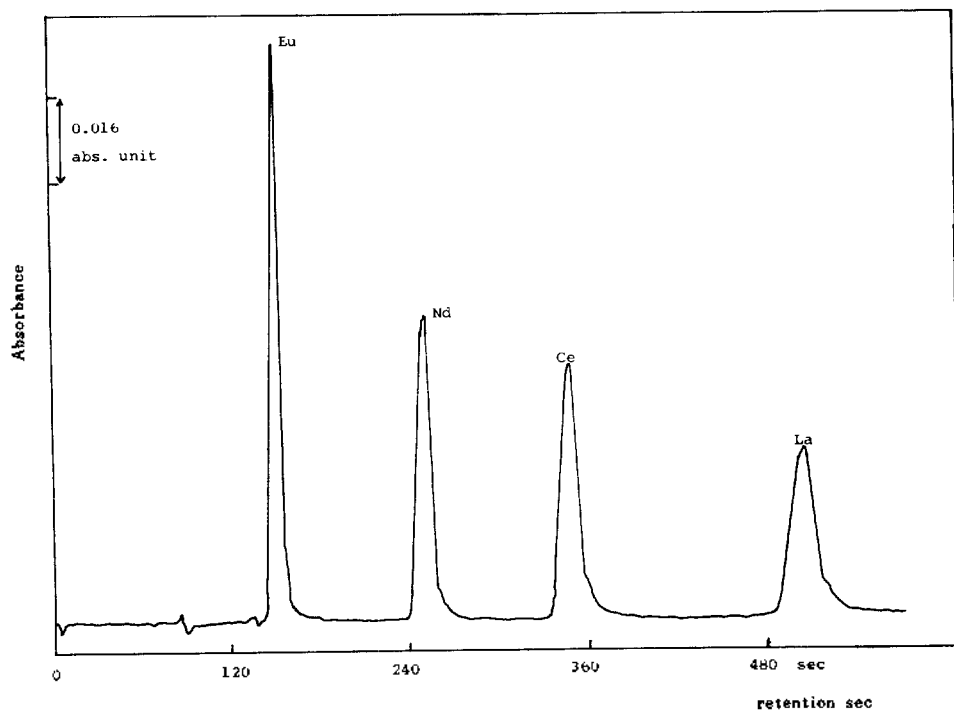


Fig. 7. Separation of Lanthanides on  $C_{20}H_{41}SO_4Na$  Coated Column. Column,  $C_{20}H_{41}SO_4Na$  Coated onto LC-18,  $15 \times 0.46$  cm,  $5 \mu m$ . Eluent,  $0.2 M \alpha$ -HiBA pH 3.8. Flow rate,  $1.0 ml/min$ . Lanthanides,  $40 ng$  each. Detection, Post-Column with Arsenazo III,  $658 nm$

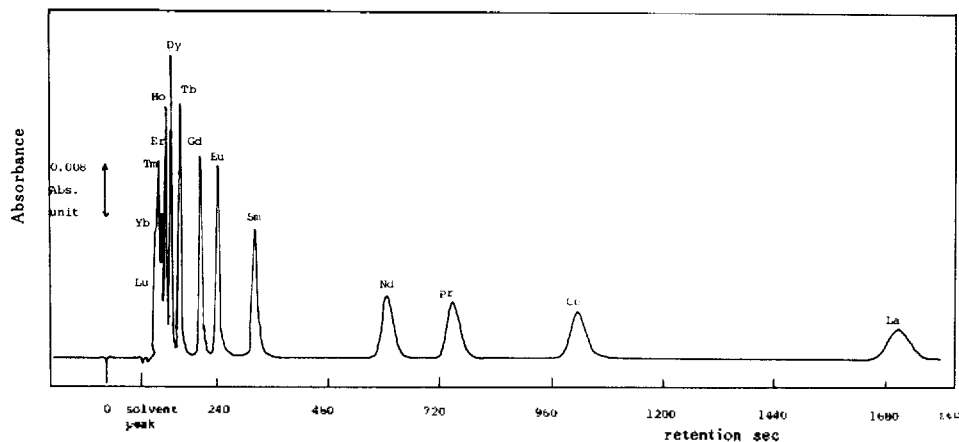


Fig. 8. Chromatogram of fourteen lanthanides on 1-icosylsulfate coated column. Column, LC-18 reversed phase ( $15 \times 0.46$  cm,  $5 \mu m$ ). Eluent,  $0.15 M \alpha$ -HiBA (pH 3.8). Flow rate,  $1.0 ml/min$ . Sample,  $20 ng$  each injected. Detection, Arsenazo III by post-column reaction,  $658 nm$ .

화학종 변화 때문으로 생각된다. Fig. 10에서는 용리속도에 따른 이들 원소의 분리관효율을 나타내었으며 Cu, Co, Mn의 경우  $0.02 \sim 0.05$  mm의 HETP( $0.5 \sim 2.0 ml/min.$ )로써  $10 \mu m$  입

자의 분리관에서  $0.045 M$  Tartaric acid (pH 3.4) 용리액을 사용한 결과<sup>13</sup> ( $0.1 \sim 0.2 mm$ ) 보다 우수한 것으로 나타났다.

이들 결과로 부터 흡착분리관의 이온교환능,

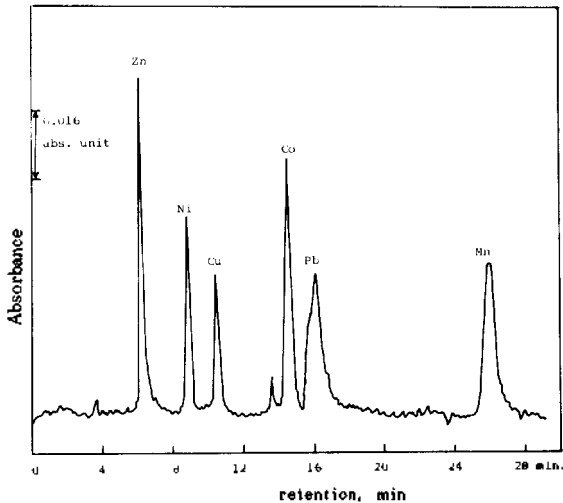


Fig. 9. Separation of transition metal ions. Column, 1-icosylsulfate coated on LC-18 15×0.46 cm 5 μm. Eluent, 0.15M α-HiBA pH 3.8 Flow rate, 0.5 ml/min. Detection, PAR by post-column reaction, 546 nm. Sample, 20 ng Zn, 10 ng Cu, 20 ng Pb, 20 ng Ni, 10 ng Co, 10 ng Mn.

분리판 안정도 및 이온의 분리거동 등을 예측할 수 있을 것이다.

본 연구수행에 도움을 준 캐나다 Chalk River 연구소의 R. M. Cassidy S. Elchuk 께 감사드립니다.

#### 인용문헌

1. H. Small, T. S. Stevens and W. C. Bauman, *Anal. Chem.*, **47**, 1801 (1975).
2. Gjerde, D. T.: Fritz, J. S.: Schmackler, G., *J. Chromatogr.*, **186**, 509~519 (1979).
3. Gjerde, D. T.: Fritz, J. S.: Schmackler, G.: *J. Chromatogr.*, **187**, 35~45 (1980).
4. R. M. Cassidy and S. Elchuk, *J. Chromatogr.*, **262**, 311~315 (1983).
5. R. M. Cassidy and S. Elchuk, *J. Chromatogr. Sci.*, **21**, 454~459 (1938).
6. P. R. Haddad and A. L. Heckenberg, *J. Chromatogr.*, **300**, 357~394 (1984).
7. J. S. Fritz, D. T. Gjerde and C. Pohlandt, "Ion Chromatography", Dr. Alfred Huthig Verlag, New York, (1982.)
8. S. Elchuk and R. M. Cassidy, *Anal. Chem.* **51**, 1434~1438 (1979).

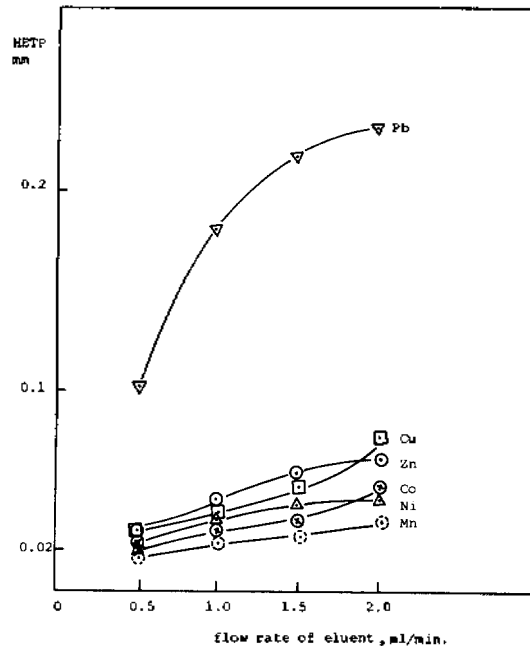


Fig. 10. Column efficiencies of transition metal ions at various flow rates. Column, C<sub>20</sub>H<sub>41</sub>SO<sub>4</sub>Na coated on LC-18 column. Eluent, 0.15 M α-HiBA pH 3.8.

9. R. M. Cassidy, unpublished report.
10. Ziad Iskandarani and Donald J. Pietrzyk, *Anal. Chem.*, **54**, 2427~2431 (1982).
11. Roger Neil Reeve, *J. Chromatogr.*, **177**, 393~397 (1979).
12. R. M. Cassidy, S. Elchuk, N. L. Elliot, L. W. Green, C. H. Knight, and B. M. Recoskie, *Anal. Chem.*, **58**, 1181~1186 (1986).
13. R. M. Cassidy and S. Elchuk, *Anal. Chem.*, **54**, 1558~1563 (1982).
14. R. M. Cassidy, C. H. Knight, B. M. Recoskie, S. Elchuk, F. C. Miller and L. W. Green, unpublished report.
15. R. K. Gilpin, *American Laboratory*, **14**(3), 104~107 (1982).
16. R. A. Wall, *J. Chromatogr.*, **194**, 353~363 (1980).
17. J. J. Kirkland, W. W. Yau, H. J. Stoklosa, and C. H. Dilks, Jr., *J. Chromatogr. Sci.*, **15**: 303~316 (1977).