

액체크로마토그래피에서 머무름거동에 대한 새로운 용해도파라미터

吳岱燮 · 李善行 · 金修漢* · 金相泰*†

경북대학교 사범대학 화학과

*육군 제 3 사관학교 화학과

(1988. 3. 19 접수)

A New Solubility Parameter for Retention Behavior in Liquid Chromatography

Dae Sub Oh, Sun Haing Lee, Soo Han Kim*, and Sang Tae Kim*†

Department of Chemistry, Teachers' College, Kyungpook National University, Taegu 635, Korea

*Department of Chemistry, The 3rd Military Academy, Youngcheon 771-849, Korea

(Received March 19, 1988)

요 약. 역상 액체크로마토그래피법으로 페놀류에 대한 분리현상을 용해도파라미터이론에 의해 알아 본 결과 예측한 용리거동이 제한된 범위내에서만 일치하고 있었다. 이 용해도파라미터이론에 의한 용리현상의 설명은 실제 실험의 결과와 상당히 상이하게 나타났고 많은 예외가 있었다. 그러므로 새로운 용질-용매상호작용파라미터 δ_{im} 을 첨가하여 실제 실험값에 가까운 용해도파라미터 이론식으로 수정하였다. 이 새로운 용질-용매상호작용파라미터, δ_{im} 는 용매의 종류, 용매분율과 용질의 구조에 의존되고 있으며 이 파라미터, δ_{im} 와 혼합이동상의 용해도파라미터, δ_m 와는 직선의 관계가 있었다. 이것은 머무름거동을 예측하는데 이전의 Schoenmakers의 식보다 더 좋은 결과로 나타났다.

ABSTRACT. The solubility parameter theory for retention behaviors of phenols in a reversed phase liquid chromatography can be applied to limited ranges of the aqueous solvent system. The many examples of the exception to this theory were found to show no agreement with the retention behavior of phenols. Therefore, a new solute-solvent interaction parameter, δ_{im} is added to the Schoenmakers equation of the solubility parameter theory in LC to approach the equation to the real one. The new solute-solvent interaction parameter, δ_{im} depends on the kinds of solvent, the solvent composition and the structure of solutes. The parameter, δ_{im} has the linear relationship with the solubility parameter of mobile phase, δ_m . The prediction of retention behavior by this modified equation turns out to be greater than the previous one.

서 론

액체크로마토그래피에서 사용하는 컬럼은 실리카겔에 소수성기를 결합시켜 만든 Octadecyl column(C_{18})이 주로 이용되고 있으나 그 분리메카니즘을 명확히 설명하지 못하는 실정이다. 또한 분리의 최적조건은 실제 실험에 의해 시행착오식으로만 찾아내고 있으나 그 예측의 필요성

이 크게 요구된다.

최근에 용질의 용매화에서 물질의 극성정도를 규명한 Hildebrand의 용해도파라미터이론^{1,2}을 액체크로마토그래피에 적용한 P.J. Schoenmakers의 연구보고가 용질의 머무름거동을 예측하는데 이용되고 있다.^{3,4} 그러나 Schoenmakers의 이론식은 액체크로마토그래피에서 용질의 머무름거동을 예측하는데 유용하지만 적용범위가 상

당히 광범하지 못하며 실제로 많은 예외와 특이성효과(specific effect)가 나타남을 보고한 바 있다.^{3,5}

따라서 본 연구는 용질의 분리현상을 더 정확히 예측할 수 있는 새로운 파라미터를 이용하여 용해도파라미터이론의 단점을 보완하고 이동상에서의 용매종류 조성변화에 따른 용질분자의 분리현상을 설명해 보고자 한다.

실 험

기기 및 시약. 사용한 액체 크로마토그래프는 Waters Associates 회사(Milford Massachusetts U.S.A.) 제품으로서 고압펌프는 모델-510과 시료주입은 모델-U6K 주입기를 사용했고 UV 흡수검출기는 모델-441로써 254nm에 고정하여 사용했으며 기록기는 모델-730 Data Module을 사용했다. 그리고 분리관은 μ -Bondapak C₁₈ Radial pak column(10cm×8mm id, 10 μ m)이며 LC에 사용한 용매중에 물은 1차 증류수를 Milli-Q의 Water purification system으로써 18M Ω /cm으로 정제하여 사용했다. 또한 분리에 사용한 펌플류는 일본 Yoneyama 제품이며 4-amino phenol(ϕ -NH₂), phenol(ϕ -H), 4-nitro phenol(ϕ -NO₂), 4-methyl phenol(ϕ -CH₃), 4-thiomethyl phenol(ϕ -SCH₃), 4-chlorophenol(ϕ -Cl)을 사용했다. 그리고 사용한 용매중에 methanol(MeOH)과 acetonitrile(ACN)과 tetrahydrofuran(THF)는 특급시약으로 용매정제기(Millipore)로써 탈기시킨 후 사용했다.

실험 과정. 분리에 사용된 이동상인 용매의 용해도파라미터(δ , cal^{1/2} cm^{-3/2})는 문헌에 제시된 값을 인용했다.^{6,7} 즉 methanol은 15.85, tetrahydrofuran은 9.88, acetonitrile은 13.14 그리고 물은 25.52를 사용했다. 이때 이성분용매계의 경우는 용매운반 펌프시스템에 의해 필요한 부피분율만큼 조정되어 컬럼으로 이동되었고 삼성분용매계의 경우는 각 용매분율의 혼합비에 따라 혼합시킨 후 용매정제기로 탈기시켜 사용했다.⁸ 또한 분리시료인 페놀류는 자외선 영역인 254nm에서 흡광계수를 고려하여 10⁻³~10⁻⁴M 농도로 메탄올에 녹여 5-10 μ l를 주입시켰다. 이

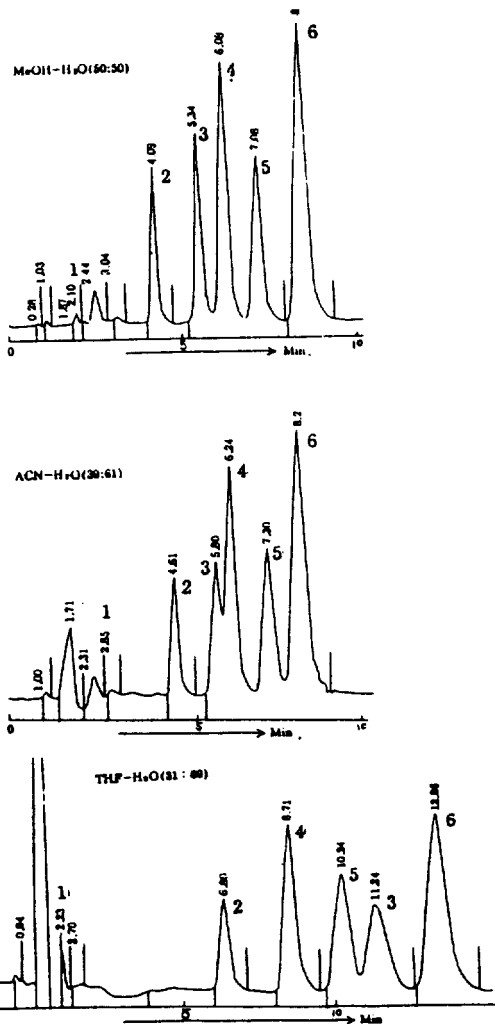


Fig. 1. Chromatogram illustrating the specific effects occurring in some iso-elutropic mixture of binary system for phenols. 1: 4-aminophenol, 2: phenol, 3: 4-nitrophenol, 4: 4-methylphenol, 5: 4-thiomethylphenol, 6: 4-chlorophenol. Column: 8mm×10 cm. C₁₈ Radialpak, Mobile phase: Binary system, Flow-rate: 2ml/min., Temp.: 293°K, Pressure: 1100 PSI, Detector: UV 254nm, 5 μ l Sample.

때 이동상의 유속은 2.0ml/min으로 고정시켰고 상온(20°C)에서 수행했다. 컬럼내의 압력은 1000~1500PSI 정도로 유지되었고 모든 계산은 퍼스널 컴퓨터를 이용했다.

결과 및 고찰

Schoenmakers의 이론식에 의한 머무름현상

크기인자, k' 를 용매도파라미터이론으로 아래와 같이 제시한 Schoenmakers의 이론식이 있다.³

$$\ln k' = V_i/RT\{(\delta_i - \delta_m)^2 - (\delta_i - \delta_s)^2\} + \ln \frac{n_s}{n_m} \quad (1)$$

여기서 k' 은 용질의 크기인자, V_i 는 용질의 몰부피, R 은 기체상수, T 는 절대온도, δ_i 는 용질의 용해도파라미터, δ_m 는 이동상의 혼합용해도파라미터, δ_s 는 정지상의 용해도파라미터로 나타내고 있다 위의 (1)식을 크기인자와 이동상과의 관계로 변형하여 크기인자를 예측하는데 이용을 했으나 실험치와 예측치사이의 오차가 상당히 크게 나타났다.⁵

Fig. 1은 Schoenmakers의 용해도파라미터이론에 의해 MeOH-Water(50/50) 용매계의 부피분율과 등용매제기의 용매계는 ACN-Water(39/61)과 THF-Water(31/69)로 나타낼 수 있고 이와같은 등용매제기에서 페놀류를 용리시킨 크로마토그램이다. 여기서 MeOH-Water의 ACN-Water 용매계에서는 거의 유사하게 용리되나 THF-Water 용매계에서는 상당히 지연 용리되고 있다. 특히 3번 시료인 4-니트로페놀의 경우에는 3번째에서 5번째로 지연용리 되고 있으며 이런 현상을 Schoenmakers 등은 단순히 특이성 효과라고 했고 용리순서가 바뀌어점은 위의 (1)식으로 설명할 수 없었다.

수정 용해도파라미터에 의한 머무름거동. Schoenmakers의 이론에 의한 (1)식은 용질분자의 머무름거동을 설명하는데 일부분에서는 잘 일치하나 아래와 같은 세가지 단점이 있었다.

첫째, 실험치의 크기인자와 예측치에 대한 오차가 크게 나타나고 있으며⁵ 둘째, Fig. 1에서와 같이 지연용리되거나 용리순서가 바뀌는 특이성을 설명할 수 없으며 셋째, 용해도 파라미터이론으로 (1)식을 근사식으로 유도했었다.^{2,9} 위의 세가지 단점을 보완하기 위해서 새로운 파라미터인 용질-용매상호작용 파라미터 (solute-solvent interaction parameter, δ_{im})를 (1)식에 첨가하여 용질분자가 일정한 정지상에서 분리될 때 이동상의 종류나 부피분율에 따라 변화하는 분리매

카니즘을 해석코저 (2)식으로 수정했다.

$$\ln k' = V_i/RT\{\delta_i - \delta_m - \delta_{im}\}^2 - (\delta_i - \delta_s)^2 + \ln \frac{n_s}{n_m} \quad (2)$$

위의 (2)식에서 새로운 파라미터인 δ_{im} 값을 구하기 위해서 용질의 크기인자, k_i' 와 혼합용매의 용해도파라미터 δ_m 는 실험에서 직접 얻었고 V_i/RT 의 항은 문헌¹⁰에서 얻은 평균치인 1.66으로 사용했다. 또 δ_s 와 $\ln n_s/n_m$ 를 일정한 상수로 두고³ 그 값을 실험치인 k_i' 와 δ_m 의 실험결과를 이용하여 Simplex 법으로 계산했다.^{11,12} 이 값은 $\delta_s=0$, $\ln n_s/n_m=-1.82$ 로 얻었으며 이것은 Sander¹³등이 aniline 류에서 구한 $\ln n_s/n_m=-0.96$ 의 값과 상당한 차이가 있었으나 적용방법과 용질분자의 차이 때문으로 생각된다. 여기서 (2)식을 이용하여 머무름거동에 대한 용질-용매상호작용파라미터의 값을 얻을 수 있었다. Table 1~3은 이성분용매제에서 크기인자와 용질-용매상호작용파라미터의 값을 용매의 부피분율에 따라 얻은 것이다. Table 1의 경우에는 MeOH 부피분율이 0.5부분에서 음수(-)와 양수(+)의 δ_{im} 값으로 바뀌었고 Table 2는 ACN 부피분율이 0.35에서, 그리고 Table 3은 THF 부피분율에 0.2부분에서 음수와 양수의 δ_{im} 값으로 바뀌어지고 있다. 이 음수의 δ_{im} 값을 갖는 경우에는 용질분자자체의 소수성부분이 정지상에 배향되어 지연용리 되며 양수의 δ_{im} 값을 갖는 경우에는 용질분자내의 친수성부분이 정지상에 배향되어 촉진용리됨으로 해석했다. 또한 Table 4는 $\delta_s^2=21.38\text{cal}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$, Table 5는 $\delta_s^2=21.72\text{cal}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$ 일때 δ_{im} 값이 음수와 양수의 값으로 나타났으며 삼성분용매제도 이성분계와 마찬가지로 친수, 소수성작용기부분이 바뀌면서 정지상에 배향되어 용리됨으로 해석할 수 있었다.

수정된 (2)식에서 이동상인 혼합용해도 파라미터 δ_m 와 용질-용매상호작용파라미터 δ_{im} 사이의 관계는 (3)식과 같은 직선의 관계가 있음을 확인했다.

$$\delta_{im} = b - a \cdot \delta_m \quad (3)$$

Table 1. Retention parameters of *p*-phenols in the binary system (MeOH-Water)

MeOH Water	0.3		0.4		0.45		0.5		0.55		0.6		0.65		0.7		0.8	
	k'	δ_{im}	k'	δ_{im}	k'	δ_{im}	k'	δ_{im}	k'	δ_{im}	k'	δ_{im}	k'	δ_{im}	k'	δ_{im}	k'	δ_{im}
ϕ -NH ₂	0.91	-2.11	0.48	-1.33	0.35	-0.94	0.27	-0.54	0.20	-0.14	0.15	0.26	0.11	0.65	0.08	1.03	0.04	1.79
ϕ -H	3.42	-1.74	1.96	-0.93	1.38	-0.54	1.07	-0.14	0.83	0.28	0.59	0.66	0.40	1.04	0.29	1.42	0.13	2.15
ϕ -NO ₂	6.88	-1.55	3.41	-0.77	2.56	-0.37	1.73	0.00	1.26	0.40	0.92	0.79	0.61	1.16	0.42	1.53	0.19	2.27
ϕ -CH ₃	8.86	-1.48	4.36	-0.70	3.01	-0.33	2.02	0.04	1.51	0.45	1.08	0.84	0.79	1.24	0.50	1.58	0.24	2.34
ϕ -SCH ₃	14.24	-1.35	5.98	-0.62	3.79	-0.26	2.68	0.12	1.84	0.51	1.30	0.89	0.88	1.27	0.58	1.63	0.26	2.36
ϕ -Cl	14.89	-1.34	7.37	-0.56	4.91	-0.19	3.36	0.18	2.30	0.57	1.61	0.95	1.30	1.31	0.70	1.68	0.31	2.41

Table 2. Retention parameters of *p*-phenols in the binary system (ACN-Water)

ACN Water	0.2		0.3		0.35		0.4		0.45		0.5		0.55		0.6		0.7	
	k'	δ_{im}	k'	δ_{im}	k'	δ_{im}	k'	δ_{im}	k'	δ_{im}	k'	δ_{im}	k'	δ_{im}	k'	δ_{im}	k'	δ_{im}
ϕ -NH ₂	1.43	-2.40	0.69	-1.38	0.60	-0.80	0.51	-0.23	0.42	0.33	0.35	0.90	0.33	1.50	0.39	2.17	0.34	3.37
ϕ -H	3.74	-2.14	2.20	-1.05	1.77	-0.49	1.42	0.06	1.19	0.63	1.00	1.20	0.92	1.80	0.76	2.37	0.49	3.48
ϕ -NO ₂	6.53	-1.98	3.46	-0.93	2.85	-0.36	1.93	0.15	1.53	0.71	1.17	1.25	1.04	1.84	0.83	2.39	0.48	3.47
ϕ -CH ₃	7.70	-1.94	3.87	-0.90	2.92	-0.35	2.19	0.18	1.65	0.73	1.39	1.30	1.20	1.88	1.00	2.44	0.63	3.55
ϕ -SCH ₃	12.42	-1.81	5.29	-0.81	3.80	-0.28	2.62	0.23	2.01	0.78	1.59	1.33	1.34	1.91	1.06	2.46	0.64	3.55
ϕ -Cl	13.99	-1.78	6.17	-0.77	4.13	-0.26	3.10	0.28	2.22	0.81	1.78	1.37	1.51	1.94	1.16	2.49	0.71	3.59

Table 3. Retention parameters of *p*-phenols in the binary system (THF-Water)

THF Water	0.2		0.3		0.35		0.4		0.45		0.5		0.6	
	k'	δ_{im}	k'	δ_{im}	k'	δ_{im}	k'	δ_{im}	k'	δ_{im}	k'	δ_{im}	k'	δ_{im}
ϕ -NH ₂	0.99	-1.86	0.88	-0.33	0.79	0.42	0.31	0.93	0.28	1.68	0.22	2.39	0.22	3.95
ϕ -H	8.30	-1.27	4.69	0.14	3.06	0.80	2.31	1.51	1.62	2.19	1.21	2.89	0.67	4.28
ϕ -NO ₂	29.77	-0.93	11.04	0.37	6.28	1.00	3.78	1.65	2.41	2.30	1.56	2.96	0.78	4.32
ϕ -CH ₃	15.60	-1.1	7.20	0.25	4.79	0.92	3.05	1.59	2.01	2.25	1.56	2.96	0.78	4.23
ϕ -SCH ₃	28.27	-0.94	9.75	0.34	5.98	0.98	3.52	1.63	2.44	2.31	1.56	2.96	0.78	4.32
ϕ -Cl	30.77	-0.92	14.70	0.45	6.01	0.98	4.45	1.69	2.76	2.34	1.85	3.01	0.89	4.36

Table 4. Retention parameters of *p*-phenols in the ternary system (MeOH-Water)

MeOH ACN Water	0.15		0.225		0.3		0.25		0.45		0.3		0.15		0.35	
	k'	δ_{im}	k'	δ_{im}	k'	δ_{im}	k'	δ_{im}	k'	δ_{im}	k'	δ_{im}	k'	δ_{im}	k'	δ_{im}
ϕ -NH ₂	1.71	-2.76	0.82	-1.93	0.48	-1.06	0.24	0.11	0.22	0.78	0.21	1.17	0.33	1.71	0.18	2.23
ϕ -H	5.38	-2.45	2.89	-1.58	2.02	-0.65	1.02	0.53	0.92	1.20	0.66	1.50	0.63	1.90	0.46	2.51
ϕ -NO ₂	11.33	-2.24	7.05	-1.33	3.49	-0.49	1.42	0.62	1.49	1.34	0.80	1.56	0.72	1.94	0.49	2.53
ϕ -CH ₃	11.92	-2.23	6.31	-1.36	3.99	-0.46	1.67	0.67	1.49	1.34	1.11	1.65	0.97	2.03	0.63	2.60
ϕ -SCH ₃	13.70	-2.19	7.48	-1.32	5.36	-0.38	2.01	0.72	1.76	1.39	1.25	1.69	1.07	2.05	0.71	2.64
ϕ -Cl	22.85	-2.06	15.86	-1.11	6.51	-0.32	2.38	0.77	2.05	1.43	1.90	1.81	1.64	2.17	1.04	2.75

Table 5. Retention parameters of *p*-phenols in the ternary system (MeOH-THF-Water)

MeOH THF Water	0.1 0.1 0.8		0.15 0.15 0.70		0.3 0.1 0.6		0.25 0.25 0.50		0.45 0.15 0.40		0.3 0.3 0.4		0.35 0.35 0.30	
	k'	δ_{im}	k'	δ_{im}	k'	δ_{im}	k'	δ_{im}	k'	δ_{im}	k'	δ_{im}	k'	δ_{im}
ϕ -NH ₂	0.71	-2.45	0.46	-1.41	0.39	-0.80	0.25	0.94	0.16	1.18	0.13	2.00	0.10	3.19
ϕ -H	7.43	-1.90	5.04	-0.73	2.94	-0.22	1.58	1.47	0.91	1.69	0.83	2.45	0.50	3.67
ϕ -NO ₂	15.80	-1.69	12.53	-0.49	5.93	-0.03	2.50	1.60	1.45	1.82	1.17	2.65	0.70	3.77
ϕ -CH ₃	7.93	-1.69	9.12	-0.57	4.75	-0.09	2.27	1.58	1.32	1.79	1.10	2.63	0.70	3.77
ϕ -SCH ₃	21.18	-1.62	14.95	-0.44	7.08	0.02	2.89	1.64	1.61	1.85	1.27	2.67	0.76	3.80
ϕ -Cl	30.03	-1.53	23.90	-0.32	8.96	0.08	4.00	1.73	2.18	1.93	1.65	2.75	0.95	3.86

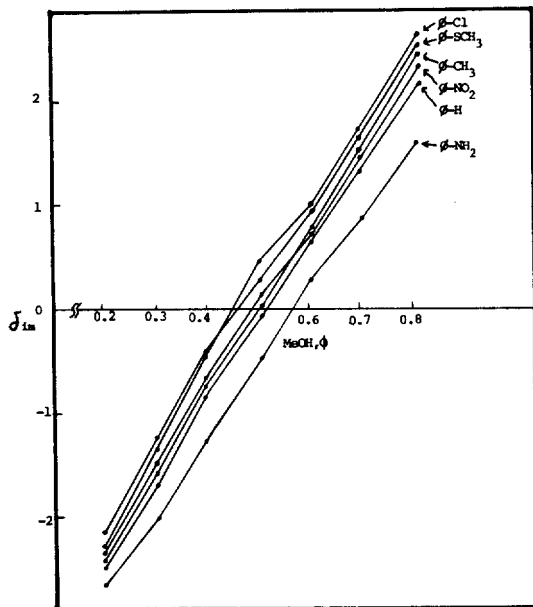
Fig. 2. Plot of δ_{im} versus δ_m on MeOH-Water system for phenols.

Fig. 2는 MeOH-Water 용매계에서 페놀류에 대한 δ_{im} 와 δ_m 사이의 관계를 여러 용매계 중에서 대표로 나타냈으며 다른 용매계에서도 거의 유사한 결과를 얻었다. 이때 각 시료에 대한 상관계수, r 는 0.891과 0.968 사이의 범위로 나타났고 그림 2에서 δ_{im} 값이 0이 되는 부분은 Schoenmakers의 식에 잘 만족되는 부분이다.

여기에서 용질-용매상호작용파라미터, δ_{im} 와 이동상의 혼합용해도파라미터 δ_m 의 관계에 대한 기울기 a 와 절편 b 의 값을 Table 6에 나타냈다. 식(3)에서 기울기 a 는 용질분자의 구조에 관계되며 절편 b 은 용매의 종류에 관계있는 값

Table 6. Comparison of slope and intercept values for δ_{im} versus δ_m in the binary system. (MeOH-Water, ACN-Water, THF-Water)

Sample	MeOH-Water		ACN-Water		THF-Water	
	a	b	a	b	a	b
ϕ -NH ₂	0.810	16.206	0.936	19.062	0.912	18.593
ϕ -H	0.807	16.544	0.912	18.853	0.886	18.575
ϕ -NO ₂	0.791	16.358	0.884	18.363	0.837	17.792
ϕ -CH ₃	0.792	16.432	0.891	18.543	0.886	18.281
ϕ -SCH ₃	0.772	16.094	0.871	18.199	0.841	17.858
ϕ -Cl	0.775	16.204	0.872	18.245	0.841	17.897

Table 7. Comparison of average deviation for predicted and observed capacity factors of *p*-phenols in the binary system

Sample	MeOH-Water		ACN-Water		THF-Water	
	MSPT	SPT	MSPT	SPT	MSPT	SPT
ϕ -NH ₂	0.015	0.021	0.063	0.025	0.092	0.022
ϕ -H	0.024	0.016	0.022	0.018	0.011	0.049
ϕ -NO ₂	0.018	0.029	0.020	0.038	0.029	0.222
ϕ -CH ₃	0.015	0.066	0.028	0.072	0.018	0.197
ϕ -SCH ₃	0.013	0.096	0.035	0.148	0.027	0.197
ϕ -Cl	0.018	0.082	0.033	0.101	0.038	0.272

MSPT: modified solubility parameter theory for this study.

으로 해석했다. 특히 THF-Water 용매계에서 특이성을 나타낸 4-니트로페놀의 경우에 다른 용질분자의 기울기에 비해 가장 작은 값으로 a 가 0.837을 Table 6에서 나타내고 있다. 이것은 동일 용매계에서 기울기가 작으면 분자내의 소수

Table 8. Comparison of average deviation for predicted and observed capacity factors of *p*-phenols in the ternary system

Sample	MeOH-ACN-Water		MeOH-THF-Water	
	MSPT	SPT	MSPT	SPT
ϕ -NH ₂	0.039	0.023	0.054	0.022
ϕ -H	0.023	0.017	0.018	0.033
ϕ -NO ₂	0.019	0.034	0.024	0.126
ϕ -CH ₃	0.022	0.069	0.017	0.132
ϕ -SCH ₃	0.024	0.122	0.020	0.147
ϕ -Cl	0.026	0.092	0.028	0.177

성작용기가 더 많이 정지상에 배향되어 지연용 리되고 기울기가 커면 분자내의 친수성부분이 정지상에 배향되어 촉진용리됨으로 해석했다. 또한 식(3)과 수정한 식(2)을 이용하여 각 용질분자에 대한 크기인자를 예측할 수 있다. 아래의 Table 7과 8은 이성분과 삼성분용매계에서 크기인자에 대한 실험치와 예측치를 비교한 결과이다. 여기서 MeOH-Water 용매계에서는 페놀(ϕ -H)이 오차가 컸고 ACN-Water 용매계에서는 아미노페놀과 페놀의 오차가 컸으며 THF-Water 용매계에서는 아미노페놀의 오차가 크게 나타났다. 그러나 전체적으로 볼 때 (1)식의 결과 보다 수정한 (2)식으로 예측한 크기인자값들이 더 좋은 결과로서 얻을 수 있었다.

결 론

액체크로마토그래피에서 P. J. Schoenmakers의 이론식을 적용하여 페놀류를 분리한 결과 용질의 크기인자, k' 를 예측하는데 오차가 크고 심지어 같은 종류의 용매계에서도 그 조성이 변하면 용리순서가 바뀌어지는 경우가 있었다.

이것은 용해도파라미터이론에 의해 이동상-용질-정지상의 화학적 성질을 무시한 결과이다.

따라서 실험결과의 문제점과 용해도파라미터이론의 단점을 보완하기 위해 용질-용매작용파라미터(solute-solvent interaction parameter, δ_{im})를 포함시켜 (2)식과 같이 수정했다.

또한 Schenmakers 식에서 $\delta_s=0$ 와 $\ln n_1/n_m$

$=-1.82$ 의 값을 SIMPLEX 법으로 결정하므로서 새로운 파라미터인 δ_{im} 값을 얻을 수 있었다 그리고 δ_{im} 과 δ_m 이 실험의 결과로써 직선의 관계가 있음을 아래와 같이 확인했다.

$$\delta_{im}=b-a\cdot\delta_m$$

여기서 기울기는 $a=0.77\sim 0.94$ 사이의 값을 얻었고 절편은 $b=16.1\sim 19.5$ 사이의 값을 얻었다. 그러므로 위의 식을 이용하여 어떤 용질의 δ_{im} 값을 얻을 수 있고 그 크기인자를 실험치에 가까운 값으로 예측할 수 있다. 그리고 수정된 (2)식으로 예측한 크기인자가 실험치에 더 가까운 값을 알 수 있었다. 또 페놀류의 용질분자는 용매의 종류나 조성변화에 따라 정지상에 배향될 때 소수성과 친수성작용기부분이 바뀌면서 용리된다고 예측할 수 있었다.

인 용 문 헌

1. J.H. Hildebrand, *Chem. Rev.*, **44**, 37 (1949).
2. G. Scatchard, *Chem. Rev.*, **44**, 7 (1949).
3. P. J. Schoenmakers, Billiet, L. D. Galan, *J. Chromatogr.*, **218**, 261-284 (1981).
4. P. J. Schoenmakers, H. A. H. Billiet and L. De Galan, *J. Chromatogr.*, **205**, 13-30 (1981).
5. D. S. Oh, S. H. Lee, S. H. Kim and S. T. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **30**, 352 (1986).
6. R. Tijssen, H. A. H. Billiet and P. J. Schoenmakers *J. Chromatogr.*, **112**, 185-203 (1976).
7. T. M. Reed 3, *J. Phys. Chem.*, **59**, 425 (1955).
8. B. L. Karger, L. R. Snyder, C. Horvath, *An Introduction to Separation Science*, J. Wiley, p47-60 (1973).
9. A. M. Barton, *Chem. Review*, vol. 75, (1975).
10. J. G. Grasselli and W. M. Ritchey, *Atlas of Spectral Data and Physical constant for organic compounds* 2nd, ed., vol. 3, 4, CRC Press (1975).
11. W. Spendley, G. R. Hext and F. R. Himsworth, *Technometrics*, **11**, 441-461 (1962).
12. J. A. Nelder and R. Meed, *Computer J.*, **7**, 308-313 (1965).
13. C. Sander and L. R. Field *Anal. Chem.*, **52**, 2009-2013 (1980).