

고분자 흡착제에 대한 유기산의 흡착성에 관한 연구

李大云[†] · 李寅鎭 · 金運鎭
연세대학교 이과대학 화학과
(1988. 4. 25 접수)

A Study of the Adsorption Behavior of Organic Acids by Polymeric Adsorbents

Dai Woon Lee, [†] In Ho Lee, and Dal Ho Kim
Department of Chemistry, Yonsei University Seoul 120-749, Korea
(Received April 25, 1989)

요 약. 이온쌍크로마토그래피에서 방향족 유기산들의 머무름을 연구하기 위하여 Amberlite XAD-4 수지에 대한 분배계수 값을 측정 하였다. 유기산들의 XAD-4 수지에 대한 흡착은 시료의 농도, 용액의 pH 그리고 이온쌍 형성시약의 농도에 따라 영향을 받는다. Tetraalkylammonium 염과 같은 이온쌍 형성 시약에 의한 유기산의 XAD-4 수지에 대한 흡착 증가는 전기적 이중층에 의한 이온 상호작용에 기인됨을 알았으며, 유기산과 이온쌍 형성 시약과의 상호작용은 공존이온과 상대이온의 종류와 농도에 따라 영향을 받음을 알았다. 한편, 이온쌍 형성시약과 메탄올의 농도 변화에 따른 XAD-4 수지에 대한 유기산의 배치법과 용리법에서 얻은 용량인자의 관계는 좋은 직선관계를 보여 주었다. 따라서 배치법의 실험으로써 용리법의 머무름을 예측할 수 있는 가능성을 제시하였다.

ABSTRACT. The adsorption behavior of aromatic acids on Amberlite XAD-4 resin was investigated by measuring the distribution coefficient by batch method. The adsorption of solutes on XAD-4 was affected by the several factors such as, analyte concentration, the pH of solution and concentration of pairing ion. The enhanced adsorption of solutes on XAD-4 in the presence of tetraalkylammonium salt as an ion pairing reagent, referred to as ion interaction, was suggested to follow a double layer model where the pairing ion occupies a primary layer at the adsorbent while the solute anion and other anions in the system compete for the secondary layer. Therefore, the ability of an ion pairing reagent to enhance solute adsorption depended significantly on the type and concentration of counter-ion and co-anion accompanying the ion pairing reagent or salt used for ionic strength control. In addition, a good linear relationship between the logarithm of capacity factors measured by batch and elution method as a function of the concentration of ion pairing reagent and methanol can be used to predict the retention in elution method on the basis of capacity factors measured by batch method.

시 론

일반적으로 이온성 물질을 분리하기 위하여 과거에는 이온교환 크로마토그래피 (IEC)법이 많이

이용되었으나, IEC 법은 다른 HPLC 법에 비해 컬럼의 효율과 재현성이 떨어지고 불안정하여 분리하려는 시료의 종류에 따라 선택할 수 있는 정지상이 한정되어 있다는 단점이 있다.

최근 이온성 물질을 분리하기 위하여 Schill 들은 이온쌍 추출법을 HPLC에 도입하여 이온쌍 크로마토그래피(ion-pair chromatography, IPC)법을 개발하였다². 이 방법은 이온쌍 형성 이온을 고정상으로 하는 정상 용리법과^{3,4} 이온쌍 형성 이온을 이동상으로 하는 역상 용리법⁵⁻⁷ 있는데, 역상 용리법이 정상 용리법에 비해 조속이 간편하고, 효율이 높고, 응용범위가 넓으며 분리하려는 시료에 따라 선택할 수 있는 이온쌍 형성 시약이 다양하고, 이동상의 분리 조건을 용이하게 변화시킬 수 있어 IEC법의 문제점을 해결할 수 있어 광범위하게 이용되고 있다.

IPC의 머무름 원리는 아직도 불명확하기 때문에 그 명칭도 달리 불리우고 있다⁸. IPC의 머무름은 보통 이온쌍 모델(ion-pair model)과 이온 상호작용 모델(ion-interaction model)로써 설명되는데 이에 대한 연구를 살펴보면 다음과 같다.

Horvath 들은 alkylsulfates 를 이온쌍 형성 시약으로 사용하여 이들의 농도와 사슬 길이를 변화시켜 가며 catecholamine 류의 머무름을 조사하여, 이온쌍 형성 상수를 구한 결과, 시료의 머무름 증가는 이온쌍 형성에 의한 것이라고 제안하였다⁵. Riley 들과⁶ Schill 들도⁹ 일련의 실험을 통해 이 모델을 지지하였다.

한편, Bidlingmeyer 들은 이온쌍 형성 시약을 포함한 이동상에 시료용액을 적가하면서 전도도를 측정하여 이동상에서 이온쌍이 형성되지 않음의 밝혀내고 시료이온의 머무름 증가는 이온 상호작용 모델에 따른다고 제안하였다^{8,10}. 또한 Cantwell 과 Puon 들은 Amberlite XAD-2 수지에 대한 유기 이온들의 머무름 거동을 설명하기 위해 전기적 이차층에 관한 Stern-Gouy-Chapman 이론을 도입한 결과, 이온 상호작용 모델과 잘 일치된다고 보고하였다¹¹. Pietrzyk 들은 비교적 친지성이 큰 tetraalkylammonium 화합물을 이온쌍 형성 시약으로 한 일련의 실험을 통하여 이 모델을 지지하였고^{12,13}, IPC의 머무름 원리가 이온 상호작용 모델에 따를 경우, 시료이온의 머무름은 다음식에 따른다고 제안하였다¹⁴.

$$1/k'_s = 1/A[Q^+]_m + B[C^-]_m + F[X^-]_m \quad (1)$$

위 식에서 k'_s 는 시료의 용량인자, Q^+ 는 이온

쌍 형성 이온, C^- 는 공존이온, X^- 는 시료이온을 나타내며, m 은 이동상을 뜻하고, A, B, F 는 상수이다.

반면, Horvath 들은 이동상에서 alkylsulfonate 와 아민류의 이온쌍 형성 상수를 구한 결과, 이온쌍의 시료의 머무름 증가에 중요한 역할을 한다고 보고하였으며, 이온쌍 형성 시약의 모든 농도 범위와 이동상의 각 조성에 대해 IPC에서 나타나는 모든 현상을 한가지 머무름 현상만으로는 규명하기가 어렵다고 지적하고 동적 복합 교환 메카니즘(dynamic complex exchange mechanism)을 제시하였다^{15,16}.

본 연구는 유기물을 흡착시키거나 농축시키는데 쓰이는 고분자 흡착제의 흡착성을 연구하는 일련의 연구로서 benzoic acid(BZA), *o*-nitrobenzoic acid(ONBA), *m*-nitrobenzoic acid(MNBA), salicylic acid(SLA), 5-chlorosalicylic acid(CSLA), *o*-cresotic acid(OCRA), *p*-cresotic acid(PCRA)와 1-hydroxy-2-naphthoic acid(HNA)를 시료로 선택하고 흡착제로는 Amberlite XAD-4 수지를, 이온쌍 형성 시약으로는 tetra-n-butylammonium halides(TBAX, X: Cl, Br, I)와 dodecyltrimethylammonium bromide(DTA Br)를 선택하여 시료의 흡착에 미치는 영향과 최적 흡착조건을 배치법으로 조사하고, 흡착원리를 알아 보는데 본 연구의 목적을 두었다. 또한 배치법과 용리법에서 얻은 결과의 상관관계를 조사함으로써 이온쌍 크로마토그래피에서의 머무름 예측의 기초자료를 제시하고자 한다.

실 험

시료로서 선택한 방향족 유기산들은 Shimadzu UV-240 분광광도계를 사용하고, 이온쌍 형성 이온은 Dionex Model 2000 ion chromatography의 conductivity detector 를 사용하여 경량하였다. 이외에 본 연구에서 사용한 측정기와 기구 그리고 흡착제인 Amberlite XAD-4 수지(45~140 mesh)의 정제와 보관법은 이미 발표한 논문에서 기술한 것과 동일하다¹⁷⁻²⁰.

본 실험에서 사용한 유기산, 유기용매 및 무기염들은 특급 내지 일급시약이고, 시료용액을

조제하는데 사용한 물은 이온교환수지를 통과시킨 후 재증류한 물이며, 정지상은 μ -Bondapak C₁₈(30cm×3.9mm I. D., 10 μ m)와 XAD-4 수지(250~325mesh)를 slurry 충전한 컬럼(30cm×3.9mm I. D.)이다.

뱃치법에 의한 유기산들의 흡착. 실험은 약 30ml 병에 정제한 XAD-4 수지 200mg 를 병량하여 넣고 일정 농도의 메탄올을 포함한 시료 용액 20ml 를 넣은 후 밀봉하고 일정시간 진탕한 다음, 용액을 거르고 거른액중의 시료의 농도를 자외선 분광 광도계로 흡광도를 측정하여 정량하였다. 바탕 용액의 흡광도를 보정하기 위하여 시료만을 넣지 않고 다른 조건을 동일하게 하여 준 용액의 흡광도를 측정하여 시료가 포함된 용액의 흡광도에서 빼주었다. pH 7 에서 각 시료의 분석파장은 다음과 같다. BZA : 227nm, ONBA : 265nm, MNBA : 266nm, SLA : 298nm, OCRA : 301nm, HNA : 342nm.

뱃치법에 의한 이온쌍 형성 시약의 흡착. 실험은 유기산의 흡착실험과 같은 방법으로 거르기 까지 한 후 거른액중의 이온쌍 형성 시약의 농도를 전도도계로 전도도를 측정하여 정량하였으며, 바탕 용액의 전도도를 보정해 주었다.

결과 및 고찰

Amberlite XAD-4 수지에 대한 유기산들의 흡착성. 수지에 유기화합물이 흡착될때, 그 흡착성은 주로 분배계수를 측정하여 설명하는데 분배계수에 영향을 미치는 인자는 진탕시간, 매질 용액중 유기용매의 농도, 흡착온도, 수지의 양, 시료의 농도 그리고 용액의 pH 등이다.

진탕시간에 따른 분배계수 값에 대해서는 이미 본 연구실에서 발표한 논문에서 기술한 바와 같이 30분 이상 진탕할 경우에는 시료의 분배계수 값이 거의 변화가 없었으나¹⁷, 본 연구에서는 충분히 평형에 도달하도록 하기 위하여 진탕시간을 120분으로 하였다. 또한 유기용매에 농도는 시료들의 용해도와 XAD-4 수지의 팽윤을 고려하여 BZA, ONBA 및 MNBA 는 30% 메탄올 용액으로 SLA, OCRA, HNA 는 40% 메탄올 용액으로는 용액으로 고정하고 모든 실험을 수

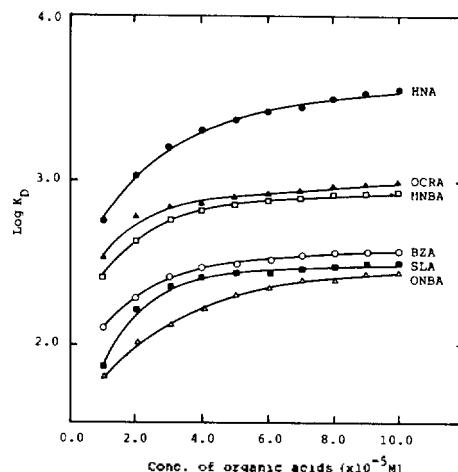


Fig. 1. Distribution coefficients for organic acids on XAD-4 resin as a function of sample concentration. Medium: 0.1N HCl-30% MeOH(BZA, ONBA, MNBA), 0.1N HCl-40% MeOH(SLA, OCRA, HNA) 20 mL (pH 1); Temperature: 25.0°C; Amount of resin taken: 200mg; Shaking time: 2hrs.

행하였다. 흡착온도는 25°C 그리고 수지의 양은 200mg 으로 고정하였다.

(1) 분배계수에 대한 시료 농도의 영향

일정 농도의 메탄올 시료 용액의 pH를 염산을 가하여 1로 조절하여 시료들의 해리를 억제시킨 조건에서 시료의 농도변화에 따른 분배계수의 변화를 조사한 결과는 Fig.1과 같다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 본 실험에서는 각 시료의 농도 변화에 따른 분배계수 값의 변화가 작은 시료의 농도($1.00 \times 10^{-4}M$)를 선정하였다.

(2) 분배계수에 대한 pH의 영향

pH 변화에 따라 XAD-4 수지에 대한 시료의 분배계수 값을 조사한 결과(Fig.2), 각 시료들이 중성분자 상태로 존재하는 pH 1에서 최대 흡착을 보였으며, pH가 증가함에 따라 시료들의 해리가 증가되어 흡착이 감소하다가, 시료가 거의 해리되는 pH 7에서는 최소 흡착을 보인다. 한편 pH 7 부근에서 시료에 따라 흡착 정도가 크게 다른 것은 소수성이 큰 시료의 경우 시료가 해리되어도 시료의 비극성 부분이 XAD-4 수지와 분산 인력을 가지기 때문이며, SLA, OCRA, HNA 등과 같은 시료는 분자내 수소 결합에 의하여 van der Waals 부피가 증가되어 흡

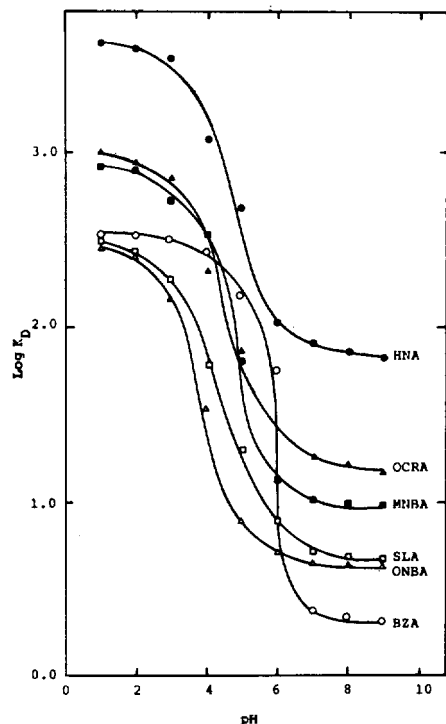


Fig. 2. Distribution coefficients for organic acids on XAD-4 resin as a function of pH. Sample concentration: $1 \times 10^{-4} M$; Medium: 20ml of wide buffer solution/30% MeOH(BZA, ONBA, MNBA), 40% MeOH(SLA, OCRA, HNA). Other conditions as in Fig. 1.

착이 강화되기 때문이라 생각된다.

Pietrzyk 등이 유기산의 수소 이온 농도 변화에 따른 흡착 경향을 정량적으로 설명하기 위하여 분배계수 값에 대한 시료의 해리상수와 수소 이온 농도와의 관계를 분배계수의 정의로부터 유도한 식에²¹ 의하면 유기산의 pK_a 값과 같은 pH에서 유기산의 분배계수 값은 중성 상태의 분배계수 값과 해리된 상태의 분배계수 값을 합한 것의 반이 됨을 알 수 있다. Fig. 2의 결과는 위 사실과 부합되지 않는데, 이것은 매질 용액의 조성이 시료의 해리에 영향을 주기 때문이다. 즉, 각 시료들의 pK_a 값은 수용액에서의 값인 반면 본 실험은 메탄올 용액에서 수행하였기 때문이다. 이와 같은 현상은 van de Venne 등에 의하여 지적된 바가 있는데²², Fig. 2로부터 40% 메탄올 용액에서 SLA의 pK_a 값을 유

추하여 보면 약 3.4가 되는데, 이것은 van de Venne 등이 구해낸 pK_a 값 3.38(적정법), 3.6(크로마토그래피법)과 거의 같음을 알 수 있다.

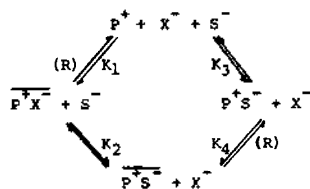
용액의 pH를 조절하지 않은 30% 또는 40% 메탄올 용액에서 각 시료들의 흡착을 보면(Log K_D : 1.9(BZA), 1.0(ONBA), 1.0(MNBA), 1.7(SLA), 2.2(OCRA), 2.7(HNA)) 비교적 크게 나타났는데, 이것은 각 시료들이 메탄올 용액에서 완전히 해리되지 않기 때문이다. 그러나 BZA를 제외한 각 시료들의 최대 흡착치와는 상당한 차이가 있어 이온쌍 형성 시약 첨가에 의한 효과를 기대할 수 있으므로 본 실험에서는 30% 또는 40% 메탄올 용액을 그대로 사용하였다. 단, BZA의 경우는 KOH를 가하여 pH를 6.5로 높였다.

(3) 이온쌍 형성 이온의 농도 변화에 따른 분배계수

흡착이 거의 일어나지 않는 pH 조건에서 유기산 이온의 흡착에 미치는 이온쌍 형성 시약의 영향을 조사하기 위하여 일정 농도의 메탄올 용액(단, BZA의 경우에는 KOH를 사용하여 용액의 pH를 6.5로 높였음)에서 이온쌍 형성시약으로 TBACl를 택하여 TBACl 농도 증가에 따른 유기산의 분배계수 값을 측정된 결과는 Fig. 3와 같다. 즉, 이온쌍 형성 시약의 농도가 증가함에 따라 모든 시료의 분배계수 값은 증가하였는데, 이것은 TBACl 농도가 증가할수록 수지에 흡착되는 TBACl 양도 많아져서 시료 이온과 이온 상호작용을 할 수 있는 자리가 많아지게 되기 때문이라 생각된다. 즉, TBACl의 농도가 증가함에 따라 시료 이온에 대해 작용할 수 있는 분산 인력이나 정전기적 인력이 달라지기 때문이다. 또한 모든 시료의 흡착이 TBACl 농도가 $1.0 \times 10^{-2} M$ 일 경우 최대값을 갖는데, BZA를 제외한 모든 시료의 log K_D 값은 Fig. 2에서 중성 분자 상태의 log K_D 값과 거의 같음을 알 수 있다. BZA의 경우에는 중성 분자상태의 log K_D 값보다 작게 나타났는데 이것은 용액의 pH를 높이기 위하여 KOH를 사용하였기 때문에 BZA 이온과 OH^- 이온이 서로 경쟁적으로 TBA^+ 이온과 이온 상호 작용하여 BZA 이온과 TBA^+ 이

은과의 이온쌍 형성에 OH⁻ 이온이 방해역할을 하기 때문이라 생각된다.

Amberlite XAD-4 수지에 대한 유기산들의 흡착 원리. 유기산들의 XAD-4 수지에 대한 흡착 원리는 이온쌍 모델과 이온 상호작용 모델로 분류할 수 있는데, 이것들을 평형식으로 나타내면 다음과 같다.



$$K_1 = \frac{[P^+X^-]}{[P^+][X^-]} \quad (2) \quad K_3 = \frac{[P^+S^-]}{[P^+][S^-]} \quad (4)$$

$$K_2 = \frac{[P^+S^-][X^-]}{[P^+X^-][S^-]} \quad (3) \quad K_4 = \frac{[P^+S^-]}{[P^+S^-]} \quad (5)$$

$$K_D = \frac{[P^+S^-]}{[S^-]} \quad (6)$$

$$K_D = K_1 \cdot K_2 [P^+] \quad (7) \quad K_D = K_3 \cdot K_4 [P^+] \quad (8)$$

위의 평형식에서 P⁺는 이온쌍 형성 이온(TB A⁺, DTA⁺), X⁻는 상대이온(Cl⁻, Br⁻, I⁻), S⁻는 시료이온, R은 XAD-4 수지를 나타내며, P⁺X⁻는 이온쌍 형성 시약 자체가 수지에 흡착된 것을 의미하며, P⁺S⁻는 이온쌍 형성 이온과 시료 이온이 이온쌍을 형성함으로써 수지 표면에 흡착된 것을 나타낸 것이다.

위의 평형상수를 분배계수와 연관시키면 수지에 대한 시료 이온의 흡착이 이온 상호작용 모델에 따를 경우, 흡착은 (7)식, 즉 평형상수 K₁, K₂에 의해 지배받을 것이고, 이온쌍 모델에 따를 경우에는 (8)식, 즉 K₃, K₄의 영향을 받게 된다.

본 실험에서는 앞에서 선택한 6가지 유기산 중 소수성의 차이가 분명한 SLA, OCRA, HNA를 시료로 하여 XAD-4 수지에 대한 유기산들의 흡착이 어떤 모델에 의해 지배받는지, 또한 시료의 소수성 차이가 흡착 원리에 어떠한 영향을 미치는지를 알아본 결과를 위에서 제시한 식에 도입하고, Pietrzyk 등이 IPC의 원리가 이온 상호 작용 모델에 따른다고 가정하고 유도한 식(1)과¹⁴ 비교 하였다.

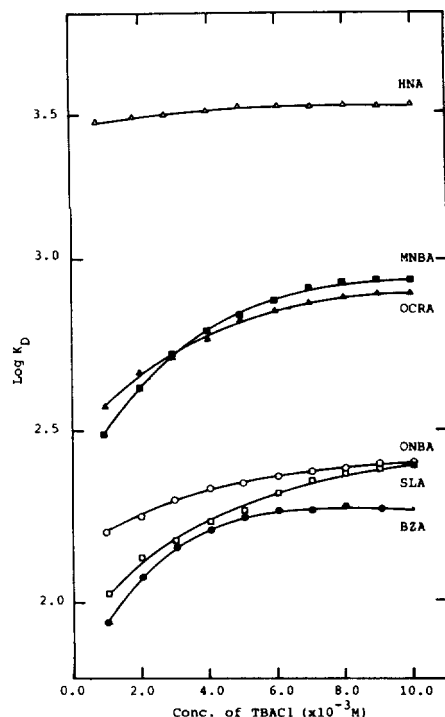


Fig. 3. Distribution coefficients for organic acids on XAD-4 resin as a function of TBACl concentration. Sample concentration: 1×10⁻⁴M; Medium: 20ml/30% MeOH(SLA, ONBA, MNBA), 40% MeOH(SLA, OCRA, HNA). Other conditions as in Fig.1.

(1) XAD-4 수지에 대한 이온쌍 형성 시약의 흡착

수지에 대한 DTABr, TBACl, TPAI, TEACl, TMACl와 같은 이온쌍 형성 시약들 자체의 흡착 정도를 40% 메탄올 용액에서 비교 조사한 결과(Fig.4), 이온쌍 형성 시약의 농도가 증가함에 따라 XAD-4 수지에 흡착되는 이온쌍 형성 시약의 양도 증가하였으며, TBACl과 DTABr과 같이 소수성이 큰 이온쌍 형성 시약일수록 낮은 농도 범위에서도 수지에 흡착됨을 알 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 효과적인 이온쌍 형성 시약으로 DTABr와 TBAX(X=Cl, Br, I)를 선택하였다.

또한 이온쌍 형성 시약이 XAD-4 수지에 일정한 경향으로 흡착된다는 사실은 XAD-4 수지에 대한 유기산들의 흡착 원리가 이온 상호작용 모델이 될 가능성이 있음을 암시한다. 이것은 XA

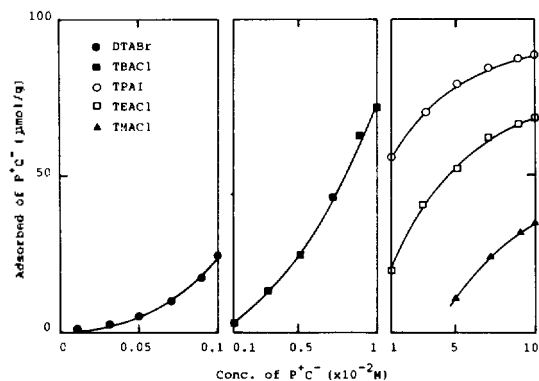


Fig. 4. Adsorption of ion-pairing reagents (P^+C^-) on XAD-4 resin as a function of P^+C^- concentration. Medium: 20ml of 40% MeOH. Other conditions as in Fig. 1.

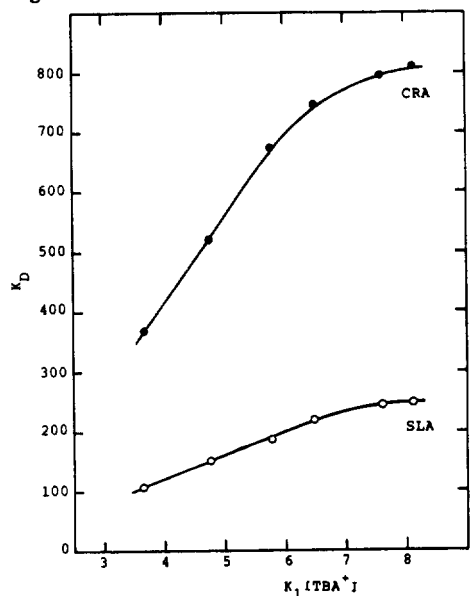


Fig. 5. Plots of K_D values of SLA and OCRA vs $K_1[TBA^+]$.

D-4 수지에 흡착된 이온쌍 형성 시약은 시료 이온에 대해 전기적 상호작용을 할 수 있기 때문이다. 이러한 것을 좀 더 구체적으로 알아보기 위하여 수지에 흡착된 이온쌍 형성 시약의 양으로부터 K_1 값을 구할 수 있는데, 이 K_1 값과 이온쌍 형성 시약의 농도의 곱에 대해 실험으로부터 구한 각 시료의 분배계수 값을 도식한 결과는 Fig. 5와 같다.

Fig. 5는 이온쌍 형성 시약으로 TBACI 을 사

용하였을 경우 SLA와 OCRA의 K_D 값을 $K_1 [TBA^+]$ 에 대해 도식한 결과이다. 다른 시료에 비해 소수성이 월등히 큰 HNA의 경우 이미 이 영역에서 최대 분배계수 값을 나타냈기 때문에 도식하지 않았다.

Fig. 5에서 볼 수 있듯이 이온쌍 형성 시약의 농도가 낮은 경우($1.0 \times 10^{-4} \sim 7.0 \times 10^{-4} M$)에는 SLA와 OCRA 모두 $K_1 [TBA^+]$ 에 대한 K_D 값이 직선적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 XAD-4 수지에 대한 유기산들의 흡착 원리가 이온 상호작용 모델일 경우 부합되는 식(7)과 잘 일치한다. 여기서 기울기는 K_2 값을 나타낸다. 반면, 이온쌍 형성 시약의 농도가 클 경우($9.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-3} M$)에는 기울기가 감소하게 되는 것을 볼 수 있는데, 이것은 상대이온의 효과 때문이라 생각된다. 즉, 이온쌍 형성 시약의 농도가 증가하면 상대이온의 농도도 같이 증가하게 되어 어떤 일정한 농도 이상에서는 이온쌍 형성 이온에 대해 상대이온이 같은 전하를 띠는 시료 이온과 서로 경쟁적으로 작용하게 되므로 시료의 흡착이 감소하게 되는 것이다. 이러한 상대이온의 영향은 식(1)에서도 잘 나타나 있다.

이온쌍 형성 시약으로 DTABr를 사용하여 SLA와 OCRA의 K_D 값을 $K_1 [DTA^+]$ 에 대해 도식한 결과, TBACI을 사용하였을 경우와 같은 경향을 나타내었다.

위와 같은 결과로부터 본 실험조건에서 XAD-4 수지에 대한 유기산들의 흡착은 이온 상호작용에 의한 것임을 알 수 있다.

(2) 이온쌍 형성 이온, 상대 이온 및 공존 음이온의 영향

TBACI의 농도 변화에 따른 시료들의 분배계수 값의 변화와 시료의 흡착에 미치는 공존 음이온의 효과를 함께 알아 보기 위해 KCl, KBr 그리고 KI를 첨가하였을 경우의 분배계수 값의 변화를 비교한 결과는 Fig. 6과 같다. 여기서 음이온의 효과를 알아보기 위하여 첨가한 할로겐 화합물들은 용액의 이온 세기가 흡착에 미치는 영향을 고려하여 용액 속의 음이온의 농도를 전 실험 영역에서 SLA와 OCRA는 $1.00 \times 10^{-2} M$

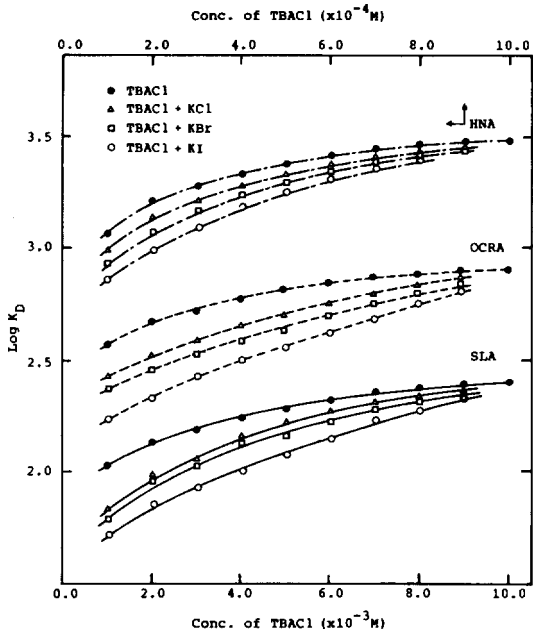


Fig. 6. Effects of TBACl concentration and coanion on the adsorption of organic acids. Sample concentration: $1 \times 10^{-4} M$; Medium: 20ml of 40% MeOH; Temperature: 25.0°C; Amount of resin taken: 200 mg; Shaking time: 2hrs.

로, HNA의 경우에는 $1.00 \times 10^{-3} M$ 로 일정하게 하였다. Fig.6에서 볼 수 있듯이 이온쌍 형성 시약의 농도가 증가함에 따라 시료들의 분배계수 값은 증가하였는데, 이것은 Fig.3에서 설명한 바와 같다. 또한 공존음이온의 효과를 보기 위하여 KCl을 넣어 Cl^- 이온의 농도를 $1.00 \times 10^{-2} M$ (SLA, OCRA)와 $1.00 \times 10^{-3} M$ (HNA)로 고정하였을 경우, TBACl 농도 변화에 따른 각 시료의 분배계수 값은 KCl을 넣지 않고, TBACl만을 넣고 조사한 분배계수 값보다 감소함을 알 수 있다. 이러한 감소폭은 넣어 준 KCl의 양이 많아질 수록 커지는 것을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 시료 이온과 같은 전하를 띤 음이온을 용액에 첨가하게 되면, 이온 상호작용 모델의 경우 $TAB^+Cl^- + S^- \rightleftharpoons TBA^+S^- + Cl^-$ 평형에서 Cl^- 이온의 첨가로 시료의 흡착이 감소되기 때문이다. 즉, 수지에 흡착된 이온쌍 형성 이온에 대해 시료이온과 공존 음이온이 서로 경쟁적으로 이온 상호작용을 하게 되므로 시료 이

온의 흡착이 감소된다고 생각할 수 있다.

또한 첨가하는 공존 음이온의 종류에 따라 시료들의 분배계수 값의 변화율이 달라지게 되는데, Cl^- 이온보다 이온 반경과 이온선택성이 큰 Br^- 와 I^- 이온을 첨가하게 되면, Cl^- 이온을 첨가하였을 경우보다 감소하는 폭이 커짐을 알 수 있다. 즉, 분배계수 값의 감소폭은 $I^- > Br^- > Cl^-$ 순임을 알 수 있는데, 이것은 첨가한 음이온의 반경이 커짐에 따라 시료 이온과 이온쌍 형성 이온과의 정전기적 인력을 감소시키는 효과가 커지게 되기 때문이라 생각된다. 이러한 현상에 대해서는 Pietrzyk 등에 의해서도 보고된 바 있으며^{14,23,24} 시료의 머무름에 미치는 음이온의 효과는 $ClO_4^- > I^- > NO_3^- > Br^- > NO_2^- > Cl^- > citrate > formate > F^- > OH^-$ 순으로 감소한다고 하였다. 이것은 음이온 교환수지에서 이온선택성과 유사함을 알 수 있다. 한편 SLA와 OCRA는 TBACl 농도가 $1.0 \times 10^{-2} M$ 에서 최대 흡착을 나타낸 반면 HNA는 $1.0 \times 10^{-3} M$ 에서 최대 흡착을 보였다. 이것은 다른 시료에 비해 HNA의 소수성이 월등히 크기 때문에 쉽게 이온쌍을 형성할 수 있으며, 또한 시료 이온 자체가 갖는 소수성 때문에 수지에 흡착되어 전기적 일차층을 형성하면, 전기적 일차층이 순간적으로 음전하를 띠게 되므로 전기적 중성을 이루기 위해 이온쌍 형성 이온이 부가적으로 수지에 흡착되게 되고 부가적으로 흡착된 이온쌍 형성 이온은 시료 이온과 정전기적 인력에 의해 이온쌍을 형성하게 되기 때문에 HNA는 이온쌍 형성 이온의 농도가 낮은 경우에도 큰 흡착을 보이게 되는 것이다.

또한 시료의 흡착에 미치는 상대 이온의 영향을 알아 보기 위해 TBACl 대신 TBABr와 TBAI를 이온쌍 형성 시약으로 하여 이들의 농도 변화에 따른 시료 이온들의 분배계수 값의 변화와 KCl, KBr, KI를 첨가하여 공존 음이온이 흡착에 미치는 영향을 조사한 결과는 Fig.7,8과 같다. TBABr를 이온쌍 형성 시약으로 사용하였을 경우 SLA와 OCRA는 TBABr의 농도가 $1.00 \times 10^{-2} M$ 에서, HNA의 경우에는 $1.00 \times 10^{-3} M$ 에서 최대 흡착을 보였으나 TBAI를 사용하였

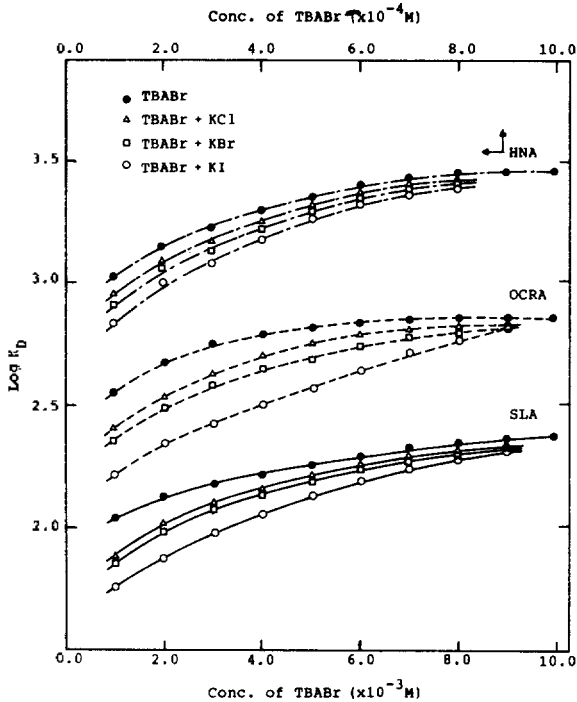


Fig. 7. Effects of TBABr concentration and coanion on the adsorption of organic acids. Conditions as in Fig. 6.

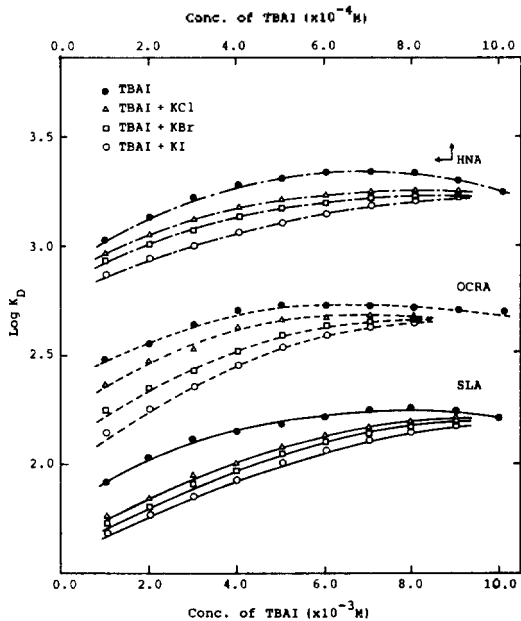


Fig. 8. Effects of TBAI concentration and coanion on the adsorption of organic acids. Conditions as in Fig. 6.

을 경우 SLA는 $8 \times 10^{-3} M$, OCRA는 $5 \times 10^{-3} M$, 그리고 HNA는 $7 \times 10^{-4} M$ 부근에서 최대 흡착을 보이고 흡착이 감소하기 시작하였다. 또한 TBACl를 사용하였을 경우보다 TBABr를 사용하였을 때 각 시료들의 흡착은 감소하였으며, TBAI를 사용하였을 경우 그 감소폭은 더욱 커졌는데, 이것은 이온 반경이 큰 반대 이온에 의해 수지에 전기적 일차층으로 흡착된 이온쌍 형성 이온 주위에 형성되는 전기적 이차층이 두꺼워져 시료 이온과 이온쌍 형성 이온과의 정전기적 인력이 감소하기 때문이다. 또한 TBAI를 사용하였을 때 흡착이 최대점을 보인 후 감소하는 것은 앞에 언급한 바와 같이 TBAI의 농도가 증가하면 I^- 의 농도도 증가하는데, I^- 이온은 시료 이온과의 경쟁 효과가 크므로 어느 일정한 농도 이상에서는 I^- 이온과 이온쌍 형성 이온과의 상호 작용이 시료 이온과 이온쌍 형성 이온과의 정전기적 인력을 능가하게 되므로 시료의 흡착은 감소하게 되는 것이다. 결국 선택하는 반대 이온의 종류에 따라 흡착의 크기와 최대 흡착 위치가 달라지게 된다. 그리고 공존 음이온의 영향은 TBACl를 사용하였을 경우와 같았다.

한편, TBAX들 보다 소수성이 큰 DTABr를 사용하였을 경우, DTABr 농도 변화에 따른 분배계수 값과 시료의 흡착에 미치는 공존음이온의 효과를 함께 알아 본 결과(Fig. 9), TBAX를 사용하였을 경우와 같은 흡착 경향을 보였으나 낮은 농도 범위에서 더욱 효과적으로 시료들의 흡착을 증가시킬 수 있다. 이것은 DTA^+ 이온이 TBA^+ 이온보다 탄소사슬은 훨씬 긴 반면 부피는 작기 때문에 DTA^+ 이온이 수지에 흡착될 경우 TBA^+ 이온보다 필요로 하는 면적이 작고, TBA^+ 이온에 비해 작은 반발력으로 배향될 수 있다. 따라서 작은 농도에서도 시료의 흡착을 효과적으로 증가시킬 수 있는 충분한 양의 DTA^+ 이온이 수지에 흡착되게 되는 것이다.

또한 SLA와 OCRA의 경우, TBAX를 사용하였을 때 보다 DTABr를 사용하였을 때 흡착이 증가되는 정도가 훨씬 큰 것을 알 수 있는데, 이것은 SLA와 OCRA의 경우 소수성이 크지 않아서 이것들의 흡착은 수지에 흡착된 이온쌍 형

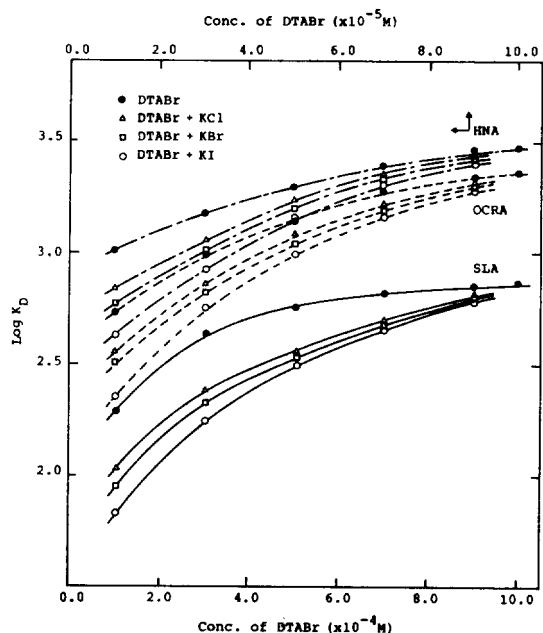


Fig. 9. Effects of DTABr concentration and coanion on the adsorption of organic acids. Condition as in Fig. 6.

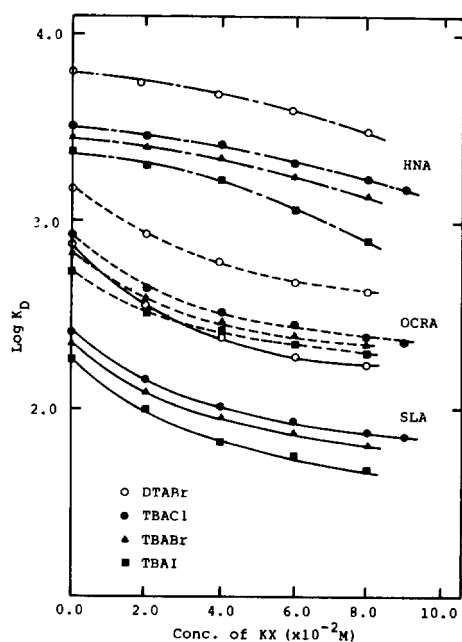


Fig. 10. Effects of ionic strength on the adsorption of organic acids, Conditions as in Fig. 6.

성 시약의 양에 크게 의존하게 되기 때문이라고 생각한다. 반면, HNA의 경우 흡착의 증가폭이 TBAX를 사용하였을 경우와 거의 같음을 알 수 있다. 이것은 HNA의 경우 소수성이 상당히 크므로 사용하는 이온쌍 형성 시약의 종류에 크게 영향을 받지 않고 용이하게 최대 흡착을 보일 수 있기 때문이라고 생각한다.

이와같이 시료의 흡착에 미치는 이온쌍 형성 이온, 상대 이온과 공존이온의 영향에 대해서 살펴 본 결과, 시료들의 XAD-4 수지에 대한 흡착은 이온 상호작용 모델에 의해 잘 설명됨을 알 수 있다.

(3) 매질 용액의 이온 세기에 따른 영향

용액의 이온 세기가 XAD-4 수지에 대한 시료 이온들의 흡착에 미치는 영향을 조사한 결과는 Fig. 10과 같다. 여기서 이온쌍 형성 시약의 농도는 $1.00 \times 10^{-2} M$ 로 일정하게 하였으며, TBACl를 사용할 경우에는 KCl, TBABr의 경우는 KBr, TBAI의 경우는 KI, 그리고 DTABr의 경우는 KBr로 각각 용액의 이온세기를 맞추었다.

Fig. 10에서 볼 수 있듯이 용액의 이온세기가 증가함에 따라 각 시료들의 흡착은 감소하였다. 이것은 용액의 이온세기가 낮은 경우에는 시료 이온과 이온쌍 형성 이온 사이에 작용하는 정전기적 힘과 시료 자체가 가지는 소수성에 의한 흡착력에 의해 시료 이온이 수지에 흡착되지만, 용액의 이온 세기가 커지게 되면 반대 이온의 농도가 증가하게 되어 수지의 표면에 전기적 일차층을 이루고 흡착되어 있는 이온쌍 형성 이온 주위에 반대 이온의 농도가 증가하게 되는데, 이렇게 되면 이온쌍 형성 이온과 시료 이온과의 정전기적 인력은 감소하게 되고, 시료 이온의 흡착은 시료 이온 자체가 가지는 소수성에 의한 흡착력에 의해 지배받게 되므로 용액의 이온 세기가 커질수록 시료 이온들의 흡착은 감소하게 되는 것이다.

이러한 설명은 Fig. 10의 결과와 잘 부합됨을 알 수 있다. 즉, SLA나 OCRA에 비해 소수성이 월등히 큰 HNA는 용액의 이온 세기가 어느 정도 증가하더라도 분배계수 값의 감소는 크게 나타나지 않았으나, SLA와 OCRA의 경우에는

Table 1. Log k' of organic acids as a function of TBABr concentration in 50% MeOH

Conc. of TBABr ($\times 10^{-4}M$)	log k'											
	HSLA			SLA			PCRA			CSLA		
	XAD-4 Batch	XAD-4 Elution	C ₁₈ Elution	XAD-4 Batch	XAD-4 Elution	C ₁₈ Elution	XAD-4 Batch	XAD-4 Elution	C ₁₈ Elution	XAD-4 Batch	XAD-4 Elution	C ₁₈ Elution
0.0	-1.58	-0.24	-2.33	-1.42	0.02	-0.66	-1.10	0.37	-0.32	-0.89	0.66	-0.66
1.0	-1.44	-0.16	-2.84	-1.27	0.22	-0.62	-0.89	0.48	-0.31	-0.80	0.81	-0.04
3.0	-1.35	-0.08	-1.48	-1.20	0.34	-0.58	-0.79	0.59	-0.28	-0.68	0.93	-0.03
5.0	-1.26	-0.02	-1.33	-1.10	0.42	-0.52	-0.77	0.68	-0.23	-0.64	1.02	-0.02
7.0	-1.18	0.03	-1.21	-1.03	0.46	-0.54	-0.71	0.72	-0.21	-0.52	1.09	-0.02
9.0	-1.17	0.06	-1.15	-1.01	0.51	-0.50	-0.67	0.78	-0.20	-0.47	1.18	-0.01
10.0	-1.15	0.08	—	-0.94	0.53	—	-0.67	0.82	—	-0.45	1.22	—

용액의 이온 세기가 증가함에 따라 분배계수 값이 급격히 감소하는 것을 알 수 있다.

이와 같은 결과는 식 (1)에서 시료의 용량인자는 공존이온의 농도가 증가할수록 작아진다는 것과 잘 부합되고, 용액의 이온세기가 시료의 흡착에 미치는 영향에 대해서 보고된 결과와^{5,7,25,26} 잘 일치함을 알 수 있다.

이상의 결과로 부터, 본 실험조건에서는 이온쌍 형성 시약에 의한 유기산들의 XAD-4 수지에 대한 흡착은 이온 상호작용 모델에 따른다는 것을 알 수 있다.

분리 조건의 변화에 따른 벡치법과 용리법의 상관 관계. 지금까지는 이온쌍 크로마토그래피에서 이온쌍 현상을 규명하기 위하여 여러가지 실험조건을 변화시키며 벡치법으로 실험하였다. 본 실험결과를 실제로 크로마토그래피에서 이용되는 실험조작인 용리법에 응용하기 위해서는 벡치법과 용리법의 실험결과를 상호비교함으로써 두 방법간의 상관관계를 알아 보는 일이 뒷받침되어야 한다.

따라서 본 실험에서는 이온쌍 크로마토그래피에서 여러가지 분리 조건중 이온쌍 형성 이온의 농도와 유기용매의 농도 변화에 따른 각 시료의 용량인자를 벡치법과 용리법으로 각각 측정하고 상호 비교 하였다.

(1) TBABr 농도 변화에 따른 상관 관계

50% 메탄올 용액의 pH를 조절하여 시료의 흡착이 거의 일어나지 않는 조건에서 TBABr의 농도변화에 따른 각 시료의 용량 인자를 벡치법과

용리법으로 조사한 결과(Table 1), TBABr 농도가 증가함에 따라 시료들의 용량인자 값이 증가하였는데, 이것은 Fig. 3에서 설명한 바와 같다.

50% 메탄올에서 TBABr의 농도변화에 따른 두 방법사이의 상관관계를 알아 보기 위해 Table 1에서 XAD-4 수지를 사용한 벡치법과 용리법의 실험 결과를 도시해 보면 알 수 있듯이 모든 결과들이 한 직선 관계에서 크게 벗어나지 않음을 알 수 있다. 이것을 직선식으로 나타내면 다음 식과 같으며 비교적 좋은 직선성($r=0.97$)을 보였다.

$$\log k'_r = (1.3 \pm 0.1) \log k'_b + (1.7 \pm 0.1) \quad (9)$$

식 (9)에서 두 방법 사이의 상관관계가 TBABr의 농도변화에 영향을 받지 않고 일정하다는 사실로 부터 위 식을 이용하면 벡치법을 통해 위의 TBABr 농도 범위에서 용리법의 머무름 경향과 최적 분리조건을 예측할 수 있을 것이다.

(9)식에서 기울기가 1이 아닌 것은 실험적으로 완전한 평형을 이루는 벡치법과 불완전한 평형을 이루는 용리법의 근본적인 차이에서 기인하는 것이라고 생각되고, 절편이 0이 아닌 것은 두 방법에서 상부피비를 실험적으로 똑 같이 조절할 수 없었기 때문에 나타나는 것이라 생각한다.

한편, C₁₈ 결합 정지상을 사용하여 각 시료의 용량인자를 측정된 결과, TBABr 농도가 증가함에 따라 각 시료의 용량인자 값은 증가하였지만 XAD-4 수지를 사용한 경우에 비해 증가폭이 상당히 작음을 알 수 있다. 이것은 충전물질의 구

Table 2. Log k' of organic acids as a function of MeOH concentration

Conc. of MeOH (%)	log k'											
	HSLA			SLA			PCRA			CSLA		
	XAD-4 Batch	XAD-4 Elution	C ₁₈ Elution	XAD-4 Batch	XAD-4 Elution	C ₁₈ Elution	XAD-4 Batch	XAD-4 Elution	C ₁₈ Elution	XAD-4 Batch	XAD-4 Elution	C ₁₈ Elution
40	-1.10	0.24	-0.67	-0.92	0.81	-0.11	-0.68	1.15	0.20	-0.08	2.02	0.46
50	-1.30	-0.08	-1.42	-1.21	0.33	-0.57	-0.99	0.58	-0.26	-0.70	0.94	0.04
60	-1.53	-0.24	-1.78	-1.38	0.01	-0.65	-1.29	0.22	-0.34	-1.12	0.45	-0.04

조와 성질의 차에서 기인하는 것이라고 생각한다. 즉, XAD-4 수지와 C₁₈ 결합 정지상은 모두 전 다공성이지만 XAD-4는 전체가 비극성인 폴리스티렌과 디비닐 벤젠의 공중합체이고 C₁₈ 결합 정지상은 극성인 실리카겔에 비극성인 C₁₈을 결합시킬 것으로 동공 내부는 대부분 실라놀기가 그대로 존재하게 된다. 따라서 XAD 수지가 C₁₈ 결합 정지상 보다 소수성 면적이 크므로 이온쌍 형성 시약의 첨가 효과가 크게 나타나게 되는 것이라 생각된다. 즉, TBABr를 첨가하였을 때 부분적으로 비극성인 C₁₈ 결합 정지상 보다 전체가 비극성인 XAD-4 수지가 TBABr에 더 많은 자리와 큰 소수성 인력을 보일 것이기 때문이다. 한편, XAD-4 수지를 흡착제로 하여 TBABr 농도 변화에 따른 각 시료의 용량인자값을 배치법으로 조사한 결과와 C₁₈ 결합 정지상을 사용하였을 때의 결과와는 상관관계는 거의 없었지만 같은 경향을 보이므로 배치법의 결과는 C₁₈ 결합 정지상에서 시료의 머무름에 대해 정성적으로 이용될 수 있을 것이다.

(2) 메탄올 농도 변화에 따른 상관 관계

시료들의 용량인자를 고려하여 TBABr의 농도를 $1.00 \times 10^{-3} M$ 로 고정하고 메탄올의 농도 변화에 따른 배치법과 용리법의 용량인자를 측정할 결과 (Table 2), 메탄올의 농도가 증가함에 따라 시료들의 용량인자값이 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 유기용매의 농도가 증가할수록 시료들의 용매에 대한 용해도가 커져 용매에 분배되는 정도가 커지기 때문이다.

TBABr의 농도를 $1.00 \times 10^{-3} M$ 로 고정시킨 상태에서 메탄올의 농도 변화에 따른 두 방법간의 상관관계를 알아 보기 위해서 XAD-4를 사

용하여 배치법과 용리법으로 실험하여 얻은 결과에서 알 수 있듯이 모든 결과가 한 직선에서 크게 벗어나지 않음을 알 수 있었고 이것을 직선식으로 나타내면 다음식과 같으며 좋은 직선성 ($r=0.98$)을 보였다.

$$\log k'_e = (1.6 \pm 0.1) \log k'_b + (2.1 \pm 0.1) \quad (10)$$

(10)식으로 부터 두 방법 사이의 상관관계는 메탄올 농도에 관계없이 일정한 것을 알 수 있다. 즉 (10)식을 이용하여 위의 메탄올 농도 범위에서는 배치법으로 용리법의 머무름 경향과 최적 분리 조건을 예측할 수 있을 것이다. 위 식에서 기울기가 1이 아니고 절편이 0이 아닌 것은 (9)식에서 설명한 바와 같다.

이와 같은 실험결과는 실험방법이 비교적 간단하고 비용이 적게 드는 배치법을 통해 이온쌍 크로마토그래피에서 유기산의 최적 분리 조건과 머무름을 예측하는데 유용한 자료로 제시될 수 있을 것이며, 여러가지 조건변화에 따른 컬럼의 사용 횟수를 줄일 수 있어 고가의 컬럼을 보호할 수 있는 효과도 기대할 수 있을 것이다.

본 연구는 1986년도 문교부 자유과제 연구비로 수행된 것인바 문교부에 감사드립니다.

인용문헌

1. L.R. Snyder and J.J. Kirkland, "Introduction to Modern Liquid Chromatography", Wiley-Interscience, New York, N.Y., 1979.
2. S. Edsberg and G. Schill, *Anal. Chem.*, **45**, 2092 (1973).
3. S. Santi, J.M. Huen and R.W. Frei, *J. Chromatogr.*, **115**, 423 (1975).
4. B.A. Perrson and B.L. Karger, *J. Chromatogr. Sci.*, **12**, 521 (1974).

5. C. Horvath, W. Melander, I. Molar and P. Molnar, *Anal. Chem.*, **49**, 2295 (1977).
6. M. Riley, E. Tomlinson and T.M. Jefferies, *J. Chromatogr.*, **173**, 89 (1979).
7. J.C. Kraak, K.M. Jonker and J.F. K. Huber, *J. Chromatogr.*, **142**, 671 (1977).
8. B.A. Bidlingmeyer, *J. Chromatogr. Sci.*, **18**, 525 (1980).
9. I.M. Johnsson, K.G. Whaland and G. Schill, *J. Chromatogr.*, **149**, 281 (1978).
10. B.A. Bidlingmeyer, S.N. Deming, W.P. Drice Jr., B. Sachok and M. Deutrosek, *J. chromatogr.*, **186**, 419 (1979).
11. F.F. Cantwell and S. Puon, *Anal. Chem.*, **51**, *Sci.*, **19**, 88 (1981).
12. T.D. Rotsch and D.J. Pietrzyk, *Anal. Chem.*, 623 (1979).
13. T.D. Rotsch and D.J. Pietrzyk, *J. Chromatogr.*, **52**, 1323 (1980).
14. Z. Iskandarani and D.J. Pietrzyk, *Anal. Chem.*, **54**, 1065 (1982).
15. W. Melander, K. Kalghatgi and C. Horvath, *J. Chromatogr.*, **201**, 201 (1980).
16. W. Melander and C. Horvath, *J. Chromatogr.*, **201**, 211 (1980).
17. D.W. Lee, T.H. Lee and K.H. Park, *J. Korean Chem. Soc.*, **27**, 353 (1983).
18. D.W. Lee, C.H. Eum, Y.S. Chung and K.C. Park, *J. Korean Chem. Soc.*, **28**, 403 (1984).
19. D.W. Lee, C.H. Eum, Y.H. Kim, and E.K. Yu, *J. Korean Chem. Soc.*, **29**, 397 (1985).
20. D.W. Lee, Y.W. Choi, H.J. Kim and Y.S. Chung, *J. Korean Chem. Soc.*, **31**, 55 (1987).
21. D.J. Pietrzyk and C.H. Chu, *Anal. Chem.*, **46**, 757 (1977).
22. J.L.M. van de Venne, J.L.H.M. Hendrix and R.S. Deelder, *J. Chromatogr.*, **167**, 1 (1978).
23. Z. Iskandarani and D.J. Pietrzyk, *Anal. Chem.*, **54**, 2427 (1982).
24. R.L. Smith and D.J. Pietrzyk, *Anal. Chem.*, **56**, 1572 (1982).
25. B.A. Bidlingmeyer and F.V. Warren Jr., *Anal. Chem.*, **54**, 2351 (1982).
26. J.C. Kraak and J.F.K. Huber, *J. Chromatogr.*, **102**, 333 (1974).