

역상 액체 크로마토그래피에서 유기오염물질로서의 페놀류들의 분리 및 용리거동에 관한 연구

李大云¹·李養柳·陸根成·李 垣*

연세대학교 이과대학 화학과

경희대학교 자연과학대학 화학과

(1988. 8. 29 접수)

Study of the Separation and Elution Behavior of Phenols as Priority Pollutants in Reversed Phase Liquid Chromatography

Dai Woon Lee¹, Sun Kyung Lee, Keun Sung Yook, and Won Lee*

Department of Chemistry, Yonsei University Seoul 120-749, Korea

*Department of Chemistry, Kyunghee University, Seoul 130-701, Korea

(Received August 29, 1988)

요 약. 미국 EPA가 주요 유기오염물질로 정한 페놀류들에 대하여 역상 액체 크로마토그래피에서 혼합용액을 등용매 용리법으로 완전히 분리할 수 있는 최적 분리조건과 머무름 거동을 조사하였다. 이때 정지상은 μ -Bondapak C₁₈ 컬럼을, 이동상은 메탄올-물, 아세토니트릴-물, THF-물을 사용하였다. Statistical simplex system의 삼각형에서 각 조건에서의 크로마토그램을 얻어 COF 값을 비교해 본 결과 메탄올 : 아세토니트릴 : 물의 비율이 7 : 40 : 53 부근에서 가장 분리가 잘 됨을 알았다. 여러가지 물리적 파라미터를 고려하여 페놀류들의 머무름 거동을 조사한 결과 엔탈피가 증가함에 따라 머무름이 감소하였다. 단, 극성이 큰 치환기를 갖는 경우에는 엔탈피 효과보다 그 시료의 극성도가 머무름에 더 많은 영향을 미치었다. 또한 분배계수로부터 유도된 치환기 상수와 머무름과의 상관관계를 알아본 결과 메탄올-물, 아세토니트릴-물을 이동상으로 사용한 경우는 페놀류들의 머무름이 분배 메커니즘에 따름을 확인할 수 있었다. 그러나 THF-물을 사용한 경우는 이동상의 영향이 크게 작용하여 상관관계가 감소하였다. 소수성을 나타내는 van der Waals 부피와 함께 pi-에너지 효과와 수소결합에너지 효과를 같이 고려하여 머무름 거동을 조사한 결과 이동상으로 아세토니트릴-물을 사용한 경우 상관계수 0.9927를 갖는 다음의 직선식을 얻었다. $\log k' = 2.515 \times 10^{-2} VWV - 1.301 \times 10^{-1} E - 3.674 \times 10^{-1}$

ABSTRACT. The optimum condition for the separation of priority pollutant phenols using isocratic elution has been determined. The elution behavior of eleven phenols has been also studied to interpret the retention. The reversed phase liquid chromatographic methods were performed on a μ -Bondapak C₁₈ column with methanol-water, acetonitrile-water, and THF water mixtures as mobile phases. The COF method, where Snyder's solvent triangle concept was combined with a mixture-design statistical technique, was used to optimize the strength and selectivity of solvents for the separation of phenols. The optimum solvent composition, which gives a complete separation of eleven phenols, was found to be MeOH:ACN:H₂O = 7:40:53. The plots of $\ln k'$ vs. $-\Delta H^\circ$ and $\Sigma\pi$ of phenols showed relatively good linearities. Effect of van der Waals volume, pi-energy and hydrogen bonding on the retention of phenols were investigated. The following equation with the correlation coefficient of 0.9927 for ACN-water solvent system was obtained; $\log k' = 2.515 \times 10^{-2} VWV - 1.301 \times 10^{-1} E - 3.674 \times 10^{-1}$.

서 론

제조제와 실충제의 합성 및 플라스틱,약품, 염료 등의 합성에 페놀류들의 사용이 많아짐에 따라, 이들 공장에서 흘러나오는 폐수중에서 페놀류들이 자주 검출되고 있다. 많은 페놀류들은 적은 양으로도 독성이 강해 물고기나 다른 수중 생물들에게 유해할 뿐 아니라 먹이사슬을 통해 결국 인간에게까지 해를 미치게 된다. 이런 이유로 최근에 페놀류들이 주요 환경오염물질로 대두되고 있다. 미국 EPA에서는 여러가지 유독한 환경오염 물질을 분류하면서, 그중 한 종류로 "페놀류"라 하여 11가지의 페놀 유도체들을 유기오염물질로 정하였다.^{1,2}

본 연구는 역상 액체 크로마토그래피법을 사용하여 이 페놀류들의 분리-분석을 체계적으로 연구하기 위한 첫 단계이다. 지금까지 여러가지 페놀류들의 머무름을 예측하기 위한 연구들이 많이 진행되었지만 대부분이 페놀 일치환체나 혹은 어떠한 종류의 치환기들만을 포함하는 것이었고, 여러가지 종류의 치환기를 동시에 포함하는 것은 드물었다.

여기서는 먼저 Glajch 등이 나프탈렌 유도체들을 분리하기 위해 연구한 방법인 Snyder의 solvent selectivity-triangle concept와 mixture-design statistical technique을 결합하여 만든 이동상 용매의 세기 및 선택성을 최적화하는 방법을 사용하여³, 혼합된 시료들을 등용매 용리법으로 짧은 시간내에 완전히 분리할 수 있는 최적 분리조건을 조사해 보았다. 또한 역상 액체 크로마토그래피에서 시료들의 머무름과 상관관계가 있는 것으로 알려진 물리적 상수로서 시료와 정지상과의 상호작용으로 인한 엔탈피 변화^{4,5}, 분배계수값으로부터 유도된 치환기상수, π^{6-8} 그리고 van der waals 부피, 에너지효과값 등^{9,10}을 사용하여 각 시료들의 머무름 거동을 조사하였다.

실 험

기기 및 시약. 실험에 사용한 기기는 Waters Associates Liquid Chromatograph로써 펌프는 M-45 Solvent Delivery System, 시료 주입기는

M-U6K Universal Injector, 검출기는 M-440 Absorbance Detector를 사용하였으며, 파장은 254nm, 감도는 0.05 AUFS, 유속은 1ml/min로 고정하였다. 기록계는 Bausch & Lomb사의 OmniScribe Recorder를 사용하였고, 기록용지의 속도는 1cm/min로 하였다. 항온조와 거름기구는 각각 Polyscience사와 Millipore사의 제품을 사용하였다.

실험에 사용한 11가지의 페놀류들은 phenol, *p*-nitrophenol, 2,4-dinitrophenol, *o*-chlorophenol, *o*-nitrophenol, 2,4-dimethylphenol, 2,4-dinitro-*o*-cresol, 4-chloro-*m*-cresol, 2,4-dichlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol, pentachlorophenol로서, 이것들은 모두 일급 또는 특급시약을 단순증류 및 재결정하여 사용하였다. 시료용액은 각각의 흡광도를 고려하여 메탄올에 녹여 10^{-3} - $10^{-5}M$ 로 만든 다음, $0.5\mu m$ 이상의 입자를 제거한 후 $10\mu l$ 씩 주입하였다.

이동상으로는 HPLC용 메탄올(Merck), 아세토니트릴, THF(Burdick & Jackson)를 HPLC용 물과 부피비로 혼합하여 사용하였다. 정지상으로는 Waters Associates 제품인 μ -Bondapak C_{18} 컬럼(3.9mm \times 30cm)을 사용하였으며 충전제의 평균 입자크기는 $10\mu m$ 이다.

용량인자의 측정. 용량인자, k' 은 시료의 머무름을 나타내는 값으로 $k' = (t_R - t_0)/t_0$ 로 표시된다. 이때 t_R 는 시료의 머무름 시간이며, t_0 는 불감 시간(dead time)으로 시료를 녹인 메탄올 피이크로 결정하였다.

결과 및 고찰

이동상의 pH에 대한 용량인자의 변화. 일정한 페놀류들의 분리 및 머무름 거동을 조사하기 위해서는 대상 페놀류들의 해리가 일어나지 않도록 이동상의 pH를 결정해 주어야만 한다. 페놀류들의 pK_a 값은 4~11로 다양한데 그중 pK_a 값이 작은 것들은 수소이온의 해리가 일어나기 쉬워 머무름 값에 변동을 주기 때문이다. 이를 위해 검사 시료로는 머무름 정도나 pK_a 값이 서로 다른 phenol, 2,4-dinitrophenol 및 2,4-dinitro-*o*-cresol을 선택하고 50% 메탄올-물 혼합용매를 이동상으로

하여 아세트산으로 pH를 변화시켜 가면서 용량인자의 변화를 살펴본 결과는 Fig. 1과 같다. pK_a 값이 큰 phenol(9.99)의 경우는 pH 3~6 사이에서 거의 변화를 찾아볼 수 없었고 pK_a 값이 작은 2,4-dinitrophenol(4.09)과 2,4-dinitro-*o*-cresol(4.35)의 경우는 pH 4 부근에서 해리가 일어나기 시작하여 pH가 높아질수록 해리되는 양이 많아져서 용량인자값이 급속히 감소하였다. 특히 머무름이 상대적으로 긴 2,4-dinitro-*o*-cresol이 2,4-dinitrophenol보다 pH에 대한 영향을 더 많이 받았다. 이와 같은 결과로 대상 페놀류들의 해리가 일어나지 않으면서 최적분리를 고려하여, 시료들 사이의 머무름 차이가 큰 pH 3.5로 이동상의 pH를 결정하였다.

페놀류들의 분류. 유기오염물질로 지정된 11개의 페놀류들을 혼합된 상태에서 분리하기 위한 최적조건을 조사하였다. 지금까지 대부분의 연구는 기울기 용리법을 사용하였으나 보다 정확하고 정량적인 결과를 얻기 위해서는 등용매 용리법이 바람직하다. 따라서 본 연구에서는 등용매 용리법을 사용하였으며, 이를 위해 COF(chromatographic optimization function) 방법을 이용하였다.⁸

$$COF = \sum_{i=1}^n A_i \ln(R_i/R_{id}) + B(t_M - t_L) \quad (1)$$

여기서 R_i 는 i 번째 피이크쌍의 분리도, R_{id} 는 각 피이크쌍의 원하는 분리도, n 은 피이크쌍의 총수, t_M 은 제한된 분석시간, t_L 은 실제 실험시간, A 와 B 는 weighing factor이다. COF 값은 각 크로마토그램의 분리도를 나타내 주는 값으로 0에 접근할수록 분리도가 향상됨을 뜻한다.

유기용매로는 선택성이 서로 다른 메탄올, 아세토니트릴, THF를, 기준용매로는 물을 사용하였다. 시료들 중에서 머무름이 가장 늦은 2,4,6-trichlorophenol과 pentachlorophenol은 용매 조성에 관계없이 분리가 되므로 최적 분리조건을 찾는 실험에서는 제외하였다.

이동상의 조성을 최적화하는 첫단계로 Fig. 2의 statistical simplex system에서 삼각형의 세 정점의 용매조성을 결정하기 위해, 각 용매에 대해 유기용매의 조성비에 대한 머무름의 경향을 살펴

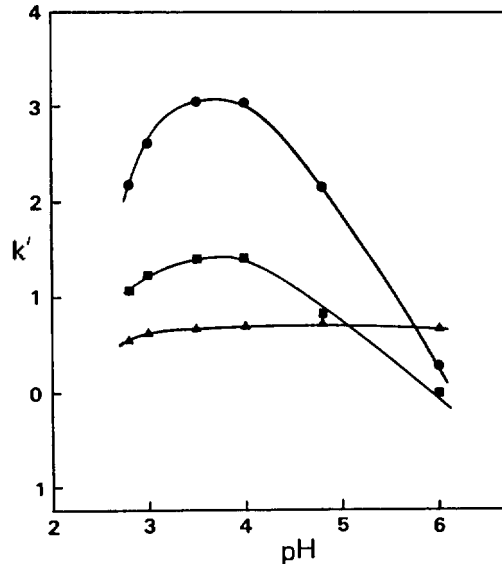


Fig. 1. Effect of pH on capacity factors. eluent: 50% MeOH-water mixture. sample; ▲ phenol. ■ 2,4-dinitrophenol. ● 2,4-dinitro-*o*-cresol.

보았다. 각각의 경우에서 마지막 성분의 머무름 시간이 15분 이내이면서 모든 성분의 분리가 가장 잘 되는 유기용매의 조성비를 찾은 결과 메탄올의 경우는 55%, 아세토니트릴과 THF의 경우는 모두 46%로 결정하여 Fig. 2에서 삼각형의 세 정점 ①, ②, ③으로 잡았다.

이 세 정점에서의 유기용매의 조성비를 결정할 때 이미 머무름 시간을 고려하였으므로 다음의 각 크로마토그램의 분리도를 계산할 때는 시간을 고려하지 않기 위해서 식 (1)에서 시간변수 B 를 "0"으로 놓아 둘째항을 제거하였다. 또한 모든 성분의 분리에 대해 똑같은 비중을 두기 위해 A 값을 "1"로 놓아 식 (1)을 다음과 같이 간단히 하였다.

$$COF = \sum_{i=1}^n \ln(R_i/R_{id}) \quad (2)$$

Fig. 2에서 점으로 표시된 각 조건에서 크로마토그램을 얻은 다음, 식 (2)을 이용하여 구한 COF 값들을 Table 1에 실었다. 사용한 모든 이동상에 대해 각 성분들의 용리순서가 같을 경우에는 이동상의 조성이 변함에 따라 COF 값들이 일정한 경향을 보이게 된다. 그러나 본 연구에서 다른 페놀류들은 이동상에 따라 용리순서가 변하므로 Table

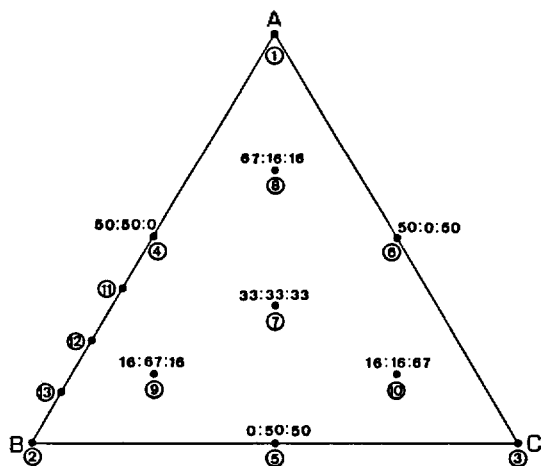


Fig. 2. Simplex design for three solvents (A,B and C) and mixture. Values for each point are trilinear coordinates of A:B:C. A, 55% MeOH-water; B, 46% ACN-water; C, 46% THF-water.

1에 보여진 것처럼 용매조성의 변화에 따른 COF 값의 일정한 경향을 찾아볼 수 없다. 또한 THF-물 혼합용매의 경우는 각 성분간의 머무름 시간차이가 작아 피크들이 겹치게 되어 분리도가 나쁘므로, THF-물 혼합용매의 조성비를 변화시켜서 는 분리도의 증대를 볼 수 없었다. 따라서 Fig. 2에서 THF-물 혼합용매가 섞이지 않은 메탄올-물 혼합용매와 아세토니트릴-물 혼합용매의 혼합 선상에서 최적 조성비를 조사하였다. 모든 성분이 분리된 ②점과 ④점 사이를 자세히 관찰하기 위해 그 사이의 세 점 ⑪, ⑫, ⑬에서 크로마토그램을 얻어 각각의 COF 값을 계산하여 Table 1에 나타내었다. 또한 분리도의 변화를 쉽게 알아보기 위해 ②점과 ④점 사이에서 페놀에 대한 나머지 8가지 성분의 분리인자, α 값의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. COF 값과 α 값의 변화를 보면 ⑬점 부근에서 분리가 가장 잘 됨을 알 수 있다. 이 조건에서의 크로마토그램은 Fig. 4에 나타내었다. 위의 결과로부터 유기오염물질로 지정된 11개의 페놀류들은 메탄올:아세토니트릴:물의 비율이 7:40:53일 때 가장 분리가 잘 됨을 알 수 있었다.

유기오염물질로서의 페놀류들의 물리적 파라미터와 용량인자 사이의 상관관계. HPLC에서 페놀유도체들의 머무름을 예측하기 위해 많은 물리

Table 1. COF values for priority pollutant phenols on μ -Bondapak C18 column

No.	solvent mixture	COF value ^a	(No. of peaks)
1	MeOH	-0.595	(8)
2	ACN	-1.330	(9)
3	THF	-3.210	(8)
4	MeOH-ACN (50:50)	-0.975	(9)
5	ACN-THF (50:50)	-0.994	(8)
6	MeOH-THF (50:50)	-0.747	(8)
7	MeOH-ACN-THF (33:33:33)	-1.070	(8)
8	MeOH-ACN-THF (67:16:16)	-0.342	(8)
9	MeOH-ACN-THF (16:67:16)	-0.670	(8)
10	MeOH-ACN-THF (16:16:67)	-0.329	(6)
11	MeOH-ACN (37.5:62.5)	-0.575	(9)
12	MeOH-ACN (25.0:75.0)	-0.355	(8)
13	MeOH-ACN (12.5:87.5)	-0.388	(9)

Key: MeOH = MeOH-water (55:45); ACN = ACN-water (46:54); THF = THF-water (46:54)

^a, COF values calculated using eqn.2.

적 상수들이 사용되어 왔지만 대부분이 일치환체의 경우였고 치환기가 둘 이상인 경우에는 아직까지도 머무름을 정확히 예측하기가 곤란한 것으로 알려져 있다. 또한 치환기가 둘 이상인 페놀유도체의 물리적 상수들은 알려져 있는 것이 상당히 적기 때문에 본 연구에서는 이들의 머무름 거동을 조사하기 위해 가성성 (additivity)이 있는 물리적 상수들을 사용해 보았다.

용량인자와 엔탈피 사이의 상관관계. 유기오염물질로서의 페놀류들의 머무름에 미치는 엔탈피 효과를 알아보기 위해, 이동상으로 pH 3.5의 50% 메탄올-물 혼합용매를 사용하여 20, 25, 30, 35, 40°C 컬럼온도에서 시료들의 용량인자를 측정하였다. 측정된 용량인자값과 Van't Hoff식을 이용하여 각 시료들의 엔탈피를 구해보았다 (Table 2).

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}; \Delta G^{\circ} = -RT \ln K, k' = \phi K$$

$$\ln k' = -\left(\frac{\Delta H^{\circ}}{RT}\right) + \left(\frac{\Delta S^{\circ}}{R}\right) + \ln \phi \quad (3)$$

여기서 k' 은 용량인자, ϕ 는 상비율, T 는 절대 온도, R 은 기체상수, K 는 분배계수이다. 50% 메탄올-물 혼합용매로 25°C에서 측정된 각 시료들의 용량인자 ($\ln k'$)와 계산된 엔탈피값 사이의 관계를 살펴보았다 (Fig. 5) 두 값 사이의 상관계

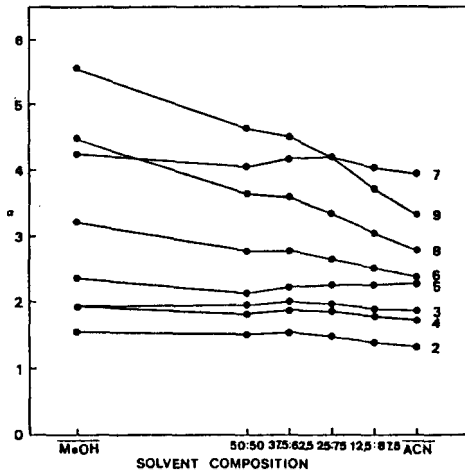


Fig. 3. Separation factor(α) vs. solvent composition (MeOH:ACN, volume %). 2, *p*-nitrophenol, 3, 2,4-dinitrophenol, 4, *o*-chlorophenol, 5, *o*-nitrophenol, 6, 2,4-dimethylphenol, 7, 2,4-dinitro-*o*-cresol, 8, 4-chloro-*m*-cresol, 9, 2,4-dichlorophenol.

수는 0.7896, t 는 3.405이다. 이것은 유의 수준이 0.0114로 $\alpha=5\%$ 에 비해 적으므로 유의적이다. 그러나 직선상에서 많이 벗어난 니트로기가 치환된 *p*-nitrophenol과 2,4-dinitrophenol을 제외해 보면 엔탈피와 용량인자 사이의 상관계수는 0.9810으로 증가된다($t=11.291$ 이며 유의수준은 0.0001). 이것은 치환기 중에서 극성도가 가장 큰 니트로기만을 포함하는 페놀의 경우는 비극성 정지상보다는 극성인 이동상과의 상호작용이 특별히 크기 때문에 엔탈피가 서로 비슷한 다른 페놀 유도체들보다 빨리 용리되어 직선상에서 많이 벗어났다고 생각한다. 단, *o*-nitrophenol의 경우는 니트로기와 히드록시기에 의한 분자내 수소결합이 일어나 소수성(hydrophobicity)이 커짐으로 머무름이 증가되어 다른 니트로기가 치환된 페놀들과 다르게 거동하였다. 일반적으로는 엔탈피가 증가함에 따라 머무름은 감소하지만 극성이 큰 치환기를 갖는 페놀류의 경우는 엔탈피 효과보다는 그 시료의 극성도가 머무름에 더 많은 영향을 미침을 알 수 있었다.

용량인자와 치환기 상수(π) 사이의 상관관계. Hansch 등은 *n*-옥탄올-물계에서 여러가지 물질의 분배계수를 측정하고 그 값으로부터 치환기 상수, π 를 다음과 같이 구하였다¹¹⁻¹³.

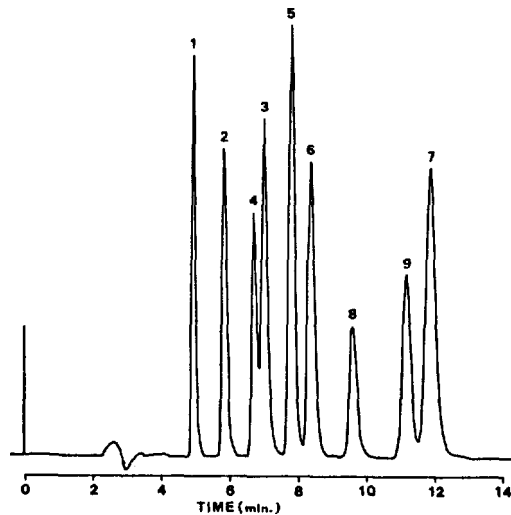


Fig. 4. Optimized separation of the priority pollutant phenols. Instrument, Waters HPLC; column, μ -Bondapak C₁₈, 3.9mm I.D. x 30 cm; mobile phase, 7% MeOH, 40% ACN, 53% H₂O (pH 3.5); detector, UV 254nm at 0.05 AUFS; flow rate, 1 ml/min; temperature, 25°C. 1, phenol, 2, *p*-nitrophenol, 3, 2,4-dinitrophenol, 4, *o*-chlorophenol, 5, *o*-nitrophenol, 6, 2,4-dimethylphenol, 7, 2,4-dinitro-*o*-cresol, 8, 4-chloro-*m*-cresol, 9, 2,4-dichlorophenol.

$$\pi = P_x - P_H \quad (4)$$

여기서 P_x 는 치환기 X 를 가진 물질의 분배계수이며, P_H 는 치환기가 없는 물질의 분배계수이다. 이 치환기 상수와 용량인자와의 관계를 연결시키기 위해서는 분배계수와 분배 크로마토그래피의 R_M 값과의 관계를 나타낸 Collander의 식을 이용하면 된다¹².

$$\log P = aR_M + b \quad (5)$$

여기서 a, b 는 상수이고 R_M 값은 LC에서의 $\log k'$ 에 해당된다. 식 (4)와 (5)를 이용하여 식 (6)을 얻을 수 있다. c, d 는 상수이다.

$$\log k' = c\pi + d \quad (6)$$

평면 비이온화 방향족 용질의 경우는 메탄올-물 혼합용매에서의 $\log k'$ 값보다는 외삽법으로 얻은 100% 물에서의 $\log k'_0$ 값을 사용하면 상관관계가 향상되므로^{7,8} $\log k'$ 대신 $\log k'_0$ 을 대입하였다. 또 치환기가 둘 이상인 페놀류의 치환기 상수는

Table 2. Capacity factors and enthalpy values of phenols

No.	Compound	Ln k' at ^a					- $\Delta H^{\circ b}$ (kcal/mol)	(r)
		3.41	3.36	3.30	3.25	3.19		
1	phenol	-0.010	-0.083	-0.186	-0.236	-0.288	2.559	0.990
2	<i>p</i> -nitrophenol	0.525	0.432	0.285	0.191	0.113	3.845	0.994
3	2,4-dinitrophenol	0.732	0.652	0.507	0.412	0.336	3.728	0.994
4	<i>o</i> -chlorophenol	0.732	0.652	0.531	0.470	0.405	3.018	0.992
5	<i>o</i> -nitrophenol	0.908	0.837	0.708	0.631	0.571	3.177	0.992
6	2,4-dimethylphenol	1.306	1.227	1.092	1.008	0.932	3.493	0.995
7	2,4-dinitro- <i>o</i> -cresol	1.573	1.484	1.335	1.241	1.151	3.926	0.996
8	4-chloro- <i>m</i> -cresol	1.701	1.607	1.454	1.351	1.253	4.161	0.997
9	2,4-dichlorophenol	1.915	1.825	1.662	1.564	1.463	4.210	0.996

^aeluent : 50/50 methanol-water. ^bEnthalpy values are obtained from the slope of Eq. 3, Ln k' vs. $1/T$ plot.

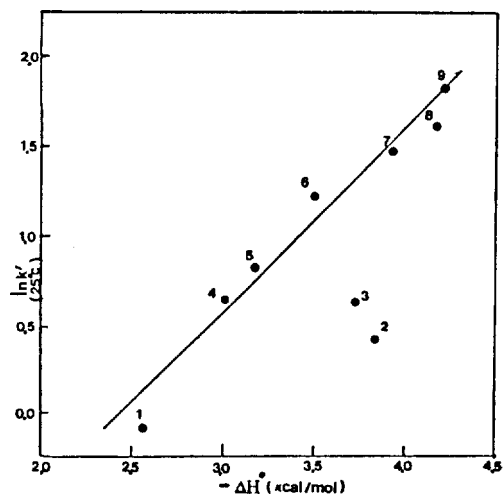


Fig. 5. ln k' vs. $-\Delta H^{\circ}$ in 50% MeOH-water (pH 3.5). 1. phenol, 2. *p*-nitrophenol, 3. 2,4-dinitrophenol, 4. *o*-chlorophenol, 5. *o*-nitrophenol, 6. 2,4-dimethylphenol, 7. 2,4-dinitro-*o*-cresol, 8. 4-chloro-*m*-cresol, 9. 2,4-dichlorophenol.

Fujita 들(11)이 구한 각각의 치환기에 대한 값을 산술적으로 더해 사용하였다. 따라서 식 (6)은 다시 식 (7)과 같이 변형시킬 수 있으며 이때 e, f 는 상수이다. 각 시료들의 $\Sigma\pi$ 값은 Table 3에 나타내었다.

$$\log k'_0 = e\Sigma\pi + f \quad (7)$$

본 연구에서는 각 시료에 대해 pH 3.5의 40, 50, 60, 70, 80% 메탄올-물 혼합용매에서 얻은 용량인자값으로 외삽법을 사용하여 100% 물에서의 용량인자값을 계산하였다. 각 시료의 계산된

log k'_0 과 $\Sigma\pi$ 값을 식 (7)에 대입하여 0.978의 상관계수를 갖는 직선을 얻었고 (Fig. 6), 30, 40, 50, 60, 70, 80% 아세토니트릴-물 혼합용매와 30, 40, 50, 60, 70% THF-물 혼합용매를 사용하여 같은 방법으로 log k'_0 과 $\Sigma\pi$ 와의 관계를 조사한 결과 각각 0.953, 0.929의 상관계수를 얻었다. 치환기 사이의 상호작용이 고려되지 않아 상관관계가 썩 좋지는 않지만, 메탄올과 아세토니트릴을 사용한 경우에는 페놀류들의 머무름이 대체로 Lochmuller 와 Wilder 가 제안했던 대로 분배 메카니즘을 따름을 알 수 있었다¹³. 그리고 이동상으로 THF를 사용한 경우는 특별히 용매의 영향이 크게 작용하여 머무름과 분배계수 사이의 상관관계가 적음을 알았다.

Van der waals 부피와 에너지 효과의 결합식과 용량인자 사이의 상관관계. 역상 액체 크로마토그래피 (RPLC)에서 간단한 시료들의 머무름은 대체로 그 시료의 소수성(hydrophobicity)으로 설명될 수 있으며, 일반적으로 시료의 분자크기가 증가할수록 용매화(solvation)되기 어려워 소수성은 증가한다. 따라서 RPLC에서 시료들의 머무름은 분자의 크기 즉, van der Waals 부피(VWV)로 예측할 수 있을 것으로 생각된다. 실제 페놀류들 중에서도 methyl기나 chloro기와 같은 한 종류의 치환기만을 포함하는 페놀 유도체의 경우는 VWV이 증가함에 따라 머무름도 비례하여 증가한다⁴. 본 연구에서 정한 시료들도 이런 경향을 나타내는지 조사하기 위해 각 시료들의 VWV와 이

Table 3. The physical parameters of the priority pollutant phenols

No. compound	$\Sigma\pi^a$	VWV (cm ³ /mol) ^b	E (Kcal/mol) ^c
1 phenol	0.00	53.9	7.88
2 <i>p</i> -nitrophenol	0.50	68.2	9.68
3 2,4-dinitrophenol	0.83	82.4	11.29
4 <i>o</i> -chlorophenol	0.69	63.4	8.02
5 <i>o</i> -nitrophenol	0.33	68.2	7.59
6 2,4-dimethylphenol	0.97	76.2	9.18
7 2,4-dinitro- <i>o</i> -cresol	1.32	93.6	-
8 4-chloro- <i>m</i> -cresol	1.49	74.5	8.59
9 2,4-dichlorophenol	1.62	72.8	7.67
10 2,4,6-trichlorophenol	2.31	82.3	7.42
11 pentachlorophenol	4.39	101.3	7.43

^aSubstitution constant from ref. 13. ^bvan der Waals volume calculated by Bondi's method (ref. 14). ^cEnergy effect from ref. 10. Energy effect for phenols related to pi-energy and hydrogen-bonding energy.

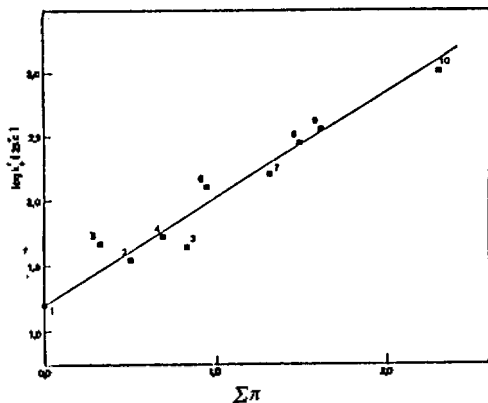


Fig. 6. $\log k'$ vs. $\Sigma\pi$ in MeOH-water mixture (pH 3.5). 1. phenol, 2. *p*-nitrophenol, 3. 2,4-dinitrophenol, 4. *o*-chlorophenol, 5. *o*-nitrophenol, 6. 2,4-dimethylphenol, 7. 2,4-dinitro-*o*-cresol, 8. 4-chloro-*m*-cresol, 9. 2,4-dichlorophenol, 10. 2,4,6-trichlorophenol.

동상으로 아세토니트릴-물 혼합용매를 사용했을 때 측정된 용량인자 사이의 관계를 알아보았다 (Fig. 7). 여기서 시료들의 VWV는 Bondi가 원자의 van der Waals 반경으로부터 각 치환기들의 VWV를 구하여 발표한 것을 더하여 구하였다¹⁴. Fig. 7에서 보듯이 유기오염물질로서의 페놀류들은 여러종류의 치환기를 포함하므로 각 치환기마다 특성이 달라 VWV와 시료들의 머무름 사이에는 비교적 낮은 상관관계를 보였다(상관계

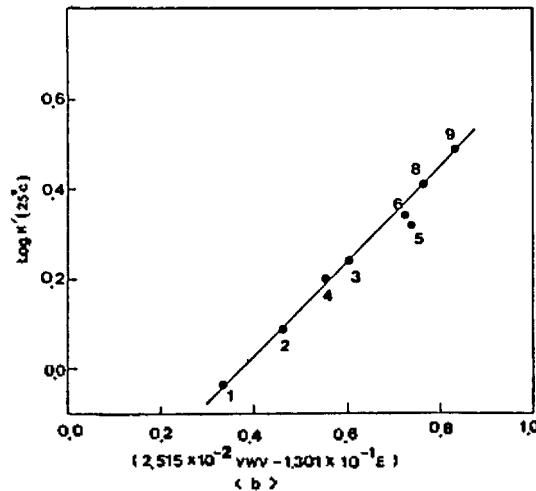
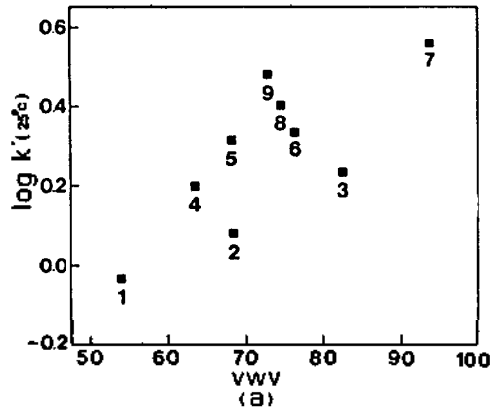


Fig. 7. (a) $\log k'$ vs. VWV, (b) $\log k'$ vs. $(2.515 \times 10^{-2} \text{VWV} - 1.301 \times 10^{-1} E)$ in 46% ACN-water mixture (pH 3.5). 1. phenol, 2. *p*-nitrophenol, 3. 2,4-dinitrophenol, 4. *o*-chlorophenol, 5. *o*-nitrophenol, 6. 2,4-dimethylphenol, 7. 2,4-dinitro-*o*-cresol, 8. 4-chloro-*m*-cresol, 9. 2,4-dichlorophenol

수 $r=0.6584$).

Hanai 등은 페놀류의 머무름을 예측하기 위해서는 VWV와 함께 pi-에너지 효과와 수소결합에너지 효과를 고려해 주어야 한다고 보고하면서 다음과 같은 식을 제안하였다¹⁰.

$$\log k'(\text{Ar-OH}) = \log k'(\text{VWV}) - \log k'(\text{pi}) - \log k'(\text{HB}) \quad (8)$$

여기서 Ar-OH는 페놀류, VWV는 van der Waals 부피, pi는 페닐기의 pi-에너지효과, HB는 히드록시기의 수소결합에너지 효과를 각각 뜻한다. 본 연구에서는 식 (8)을 참고로 하여 페놀

류들의 머무름 거동을 조사하기 위해 VWV 과 두 가지 에너지 효과를 결합시켜 보았다. 여기서 에너지효과, E 는 Hanai 와 Hubert 가 컬럼온도 30°C에서 아세토니트릴-물 혼합용매를 사용하여 얻은 값을 그대로 사용하였다.

$$\log k' = 2.515 \times 10^{-2} VWV - 1.301 \times 10^{-1} E - 3.674 \times 10^{-1} \quad (9)$$

그 결과 상관계수가 0.9927의 직선관계를 얻었다 (Fig. 7). 이로부터 여러종류의 치환기를 포함하는 페놀류의 머무름은 Hanai 등^{4,10}이 보고한 바와 같이 VWV 와 에너지효과를 함께 고려하면 예측할 수 있음을 알 수 있다.

이 연구는 한국과학재단의 연구비로 수행된 바 재단에 깊은 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. N. G. Buckman, J. O. Hill, R. J. Magee, and M. J. McCormick, *J. Chromatogr.*, **284**, 441 (1984).
2. P. A. Realini, *J. Chromatogr. Sci.*, **19**, 124 (1981).
3. J. L. Glajch, J. J. Kirkland, K. M. Squire, and J. M. Minor, *J. Chromatogr.*, **199**, 57 (1980).
4. T. Hanai, Y. Arai, and M. Hirukawa, *J. Chromatogr.*, **384**, 279 (1987).
5. R. J. Laub and S. J. Madden, *J. Liq. Chromatogr.*, **8**, 187 (1985).
6. B. Rittich, M. Polster, and O. Kralik, *J. Chromatogr.*, **197**, 43 (1980).
7. W. Butte, C. Fooker, R. Klussmann, and D. Schuller, *J. Chromatogr.*, **214**, 59 (1981).
8. W. E. Hammers, G. J. Meurs, and C. L. De Ligny, *J. Chromatogr.*, **247**, 1 (1982).
9. T. Hanai and J. Hubert, *J. Chromatogr.*, **290**, 197 (1984).
10. T. Hanai and J. Hubert, *J. Chromatogr.*, **302**, 89 (1984).
11. T. Fujita, J. Iwasa, and C. Hansch, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5175 (1964).
12. R. Collander, *Acta Chim. Scand.*, **5**, 774 (1951).
13. C. H. Lochmuller and D. R. Wilder, *J. Chromatogr. Sci.*, **17**, 574 (1979).
14. A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **68**, 441 (1964).