

## HPLC에서 페놀류의 구조 이성질체의 머무름 거동에 대한 전해질 용리액의 효과

李善行<sup>1</sup>·吳岱燮·朴琦鎭

경북대학교 사범대학 화학교육과  
(1989. 9. 9 접수)

### Effect of Eluent Electrolyte on the Retention Behavior of Structural Isomers of Phenols in HPLC.

Sun Haing Lee<sup>1</sup>, Tae Sub Oh, and Ki Ho Park

Department of Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea  
(Received September 9, 1989)

**요 약.** 페놀류의 구조 이성질체의 액체 크로마토그래피적 머무름거동을 이동상의 성질을 변화시켜 조사했다. 역상 액체 크로마토그래피에서 페놀류의 구조이성질체에 대한 머무름거동은 첨가한 용리액의 전해질에 영향을 받았다. 이 머무름거동은 Langmuir의 흡착등온선과 페놀이온과 전해질 이온으로 코우팅된 정지상 사이의 이온교환과정으로 설명할 수 있다. 이 거동은 전해질의 농도에 따라 두 영역으로 나누어져서 반대이온효과가 나타나는 부분과 동종이온효과가 나타나는 부분으로 설명할 수 있다. 머무름값이 극대가 나타나는 것은 유기용매의 종류에는 관계없이 전해질의 종류와 농도에 따라 다르게 나타났다.

**ABSTRACT.** The liquid chromatographic retention behavior of structural isomers of phenols was investigated by a change of the mobile phase properties. The retention behavior of structural isomer of phenols in reversed phase liquid chromatography was affected by eluent electrolyte added. It can be seen that this behavior is illustrated by a mechanism of Langmuir isotherm and ion exchange between phenolate and the reversed phase coated with ions. The retention behavior was represented as two different areas according to the concentration of the electrolytes. These areas can be explained as counter ion and co-ion effect, respectively. The maximum retention values were dependent not upon the kinds of organic modifier but upon the kinds of electrolyte.

#### 서 론

고성능 액체 크로마토그래피(HPLC)를 이용한 다양한 유기물질의 분리는 양이온 또는 음이온 교환수지를 충전시킨 분리관을 이용한 이온교환 크로마토그래피<sup>1,2</sup>를 비롯하여, 반대이온을 이동상에 첨가하여 이온쌍을 생성시켜 분리할 수 있는 이온쌍 크로마토그래피<sup>3-8</sup> 연구되어 왔으며, 또한 이동상의 유기용매의 조성을 변화시켜 가면서 분리에 유리한 이동상을 규명하는 방법도 점차로 발전되고 있다<sup>9-14</sup>. 또한 근래에 와서 분리화학에 많이 이용하고 있는 역상 고성능 액체 크로마토그래피

는 이동상보다 더욱 무극성인 정지상을 사용하고 수용성의 극성인 이동상을 사용함으로써 수용성의 거의 모든 물질의 분리에 적용될 수 있는 장점을 지니고 있다.

벤젠 이치환 유도체인 오르토, 메타, 파라 이성질체의 분리에 관한 연구는 유기물질들 가운데 중요한 연구대상 중의 하나로서 대부분의 분리화학에서처럼 기체 크로마토그래피로<sup>15,16</sup> 연구하였으나 액체 크로마토그래피는 분리시간의 단축, 편리함, 적용범위의 광대함 등의 여러 가지 잇점으로 인하여 요즘 활발하게 연구가 진행 중에 있다.

이러한 벤젠 이치환체의 분리를 위하여 일반적으로 액체 크로마토그래피를 적용할 수 있는데 유기용매의 적절한 혼합으로 분리가 성취되고, 물질들의 분리를 위한 이동상의 최적화 조건을 찾아낼 수가 있다. 또 다른 한 방법은 분리를 위하여 소수성이 큰 정지상과 소수작용을 크게하기 위하여 적합한 물질들을 이동상에 첨가시켜서 분리할 수가 있다.<sup>17</sup>

Shibukawa<sup>18</sup> 등은 Polyacrylamide Gel과 같은 소수성이 큰 정지상을 사용하고, 유기산과 유기염기 등의 크로마토그래피적인 용리현상을 이동상속에 하전을 나타낼 수 있는 전해질을 첨가시킨 전해질 이동상을 이용함으로써 그 효과를 관찰하여 보았다.<sup>19-23</sup>

본 논문은 페놀 유도체의 용리현상을 관찰하고 나아가서는 오르토, 메타, 파라 이성질체의 분리 거동을 조사하고 이동상의 전해질의 첨가효과를 규명하기 위하여 이동상속에 전해질의 종류와 전해질의 농도를 바꾸어 가면서 페놀 유도체의 용리현상을 관찰하여 그 분리메카니즘을 알아보고자 한다.

## 실 험

**기기장치.** 액체 크로마토그래프(Liquid Chromatograph)로는 Waters Associates 회사(Milford Massachusetts, U.S.A.) 제품을 사용하였고 고압펌프로는 Model 6000 A 용매 이동계, 시료주입은 Model U6K LC 주입기를 사용했다. 검출기는 Series 440 Absorbance 검출기를 사용하여 UV 영역 254 nm에서 검출하였다. 기록기는 Model 730 Data Module을 사용했으며, 역상 칼럼으로는 Versapak C<sub>18</sub> Column(300×4.1 mm)을 사용했다. 이동상의 pH조정은 Fisher 제 Model 292 pH Meter를 사용하여 중성으로 이동상을 고정시켰다.

**시 약.** 실험에 적용된 페놀의 구조 이성질체는 ortho, meta, para-nitrophenol, ortho, meta, para-aminophenol, ortho, meta, para-chlorophenol, ortho, meta, para-cresol 등으로 Aldrich 제(Wisconsin, U.S.A.)이며 이동상에 첨가시킨 전해질로는 tetra-methylam-

monium chloride(TMA), tetra-n-propylammonium chloride(TPA), tetra-n-butylammonium chloride(TBA)를 사용했다. 이외에 이동상으로 사용되는 유기용매는 특급 methanol, ethanol, tetra-hydrofuran, acetonitrile을 더 이상 정제하지 않고 사용했다.

**실험과정.** 실험에 이용되는 이동상은 methanol, ethanol, tetrahydrofuran, acetonitrile 등을 연구실에서 3차 정제한 증류수와 혼합하여 각각의 전해질의 농도를 변화시켜 가면서 수용액에 녹이고 pH를 고정시킨 뒤 각각의 유기용매의 조성을 맞추었다. 이 이동상은 Millipore 제품인 용매 정제기(clarification kit)를 사용하여 정제 및 탈기시킨 후 사용했다. LC 펌프의 압력은 주로 1200 psi이었으며 용매의 종류에 따라 조금씩 차이를 보였다. 이동상의 흐름속도는 1.0 ml/min 혹은 1.5 ml/min으로 사용했다. 컬럼의 틸새부피는 질산나트륨으로 측정했으며 2.07 ml였다.

## 결과 및 고찰

본 연구에서 이용한 역상 액체 크로마토그래피에서 페놀류의 머무름거동을 용매의 조성에 따라 조사해 보면 분리의 선택성이 용질의 다른 작용기의 구조와 극성에 따라 다르게 나타났다<sup>24</sup>. 이동상속에 전해질을 첨가하면 역상 액체 크로마토그래피의 관점에서는 이동상의 극성이 증가함으로 상대적으로 머무름이 증가할 것으로 생각된다. 이 실험에서 첨가한 전해질은 사차암모늄염으로서 페놀 음이온에 대하여 이온쌍 생성의 시약으로 가능하지만 중성용액에서 실험을 하기 때문에 이온쌍 시약으로서 기능이 약하든가 없는 상태라 할 수 있다. 또, 음이온인 염소이온은 특별한 화학적 상호작용이 없을 것으로 생각된다.

본 실험에서는 R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>의 효과를 반대이온효과(counter ion effect)라 하고 이동상에 첨가된 음이온(Cl<sup>-</sup>)이 용리거동에 미치는 영향을 동종이온효과(co-ion effect)라 한다.<sup>25</sup>

몇 가지의 유기용매와 전해질의 농도에서 페놀의 이성질체들을 분리한 대표적인 결과를 Fig. 1에 실었다.

Fig. 1의 크로마토그램은 페놀류의 이성질체들

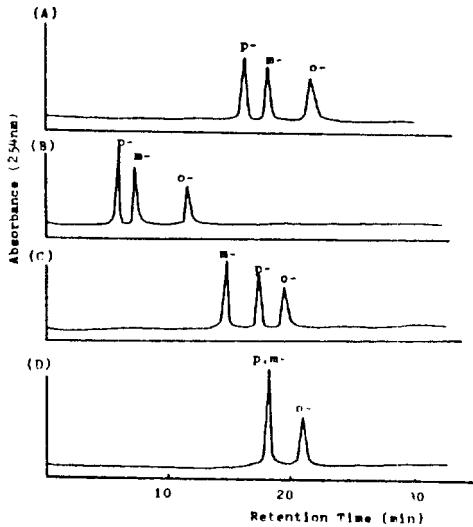


Fig. 1. Chromatograms of structural isomers of phenols at each solvent composition. (A); o,m,p nitrophenol; 30% ACN (in water). (B); o,m,p aminophenol; 30% THF (in water). (C); o,m,p chlorophenol; 30% ACN (in water). (D); o,m,p cresol; 30% THF (in water). Flow rate; 1.0 ml/min.

이 치환기의 특성에 따라 일정한 이동상의 조건에서 좋은 분리를 얻을 수 있음을 나타낸다. 그러나 크레졸은 여전히 메타와 파라 이성질체의 분리가 불가능했다.

이것은 메틸기가 소수성을 띠기 때문에 메타와 파라 이성질체의 소수성기의 크기가 비슷하기 때문인 것 같다. 기타 친수성기들의 분리는 가능했으며 용리순서가 파라, 메타, 오르토 이성질체의 순이었으며 이것은 정지상과 페닐링의 소수성 상호작용이 친수성기의 위치에 따라 다르기 때문이며 파라 이성질체가 제일 소수성 상호작용이 적은 것을 알 수 있다. 그러나 염소원자가 치환된 킬로페닐은 염소원자의 극성이 적기 때문에 메타가 먼저 용리되고 파라 이성질체의 순이 되었다.

이동상에 첨가시킨 전해질(TMA, TPA, TBA)의 농도의 변화와 각각의 유기용매의 종류에 따른 머무름거동을 관찰하기 위하여 여러 가지 이동상의 조성에서 용량인자의 변화를 살펴본다. 컬럼에서 반대이온효과와 동종이온효과가 어떠한 과정을 거쳐 일어나는지를 알 수 있다. 그 결과는

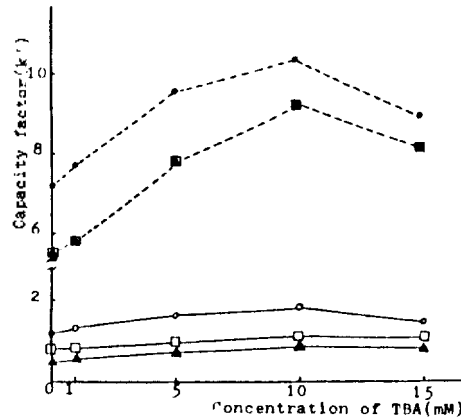
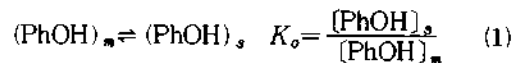


Fig. 2. Capacity factors of structural isomers of nitrophenol and aminophenol with increase in concentration of eluent electrolyte (TBA) in 30% MeOH-water mixture of mobile phase. ----; nitrophenol. —; aminophenol. ○; o-; □; m-; △; p- structural isomer.

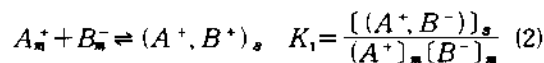
Fig. 2에서 Fig. 7에 실었다. 이 결과들은 용매나 사차암모늄염의 종류에 관계없이 사차암모늄염의 농도가 증가함에 따라 머무름시간이 증가하다가 감소하는 경향을 나타냈다. 또 페놀의 치환기의 종류에 따라 이 머무름거동의 변화에 차이가 나며 또 용매의 종류에 따라서도 머무름시간의 변화 정도가 다르게 나타났다. 머무름시간이 최대가 나타나는 점은 첨가한 유기용매의 종류에는 무관하나 사차암모늄염의 종류에 따라 다르게 나타나는 경향을 나타냈다.

이와 같은 용리거동을 설명할 수 있는 분리메카니즘은 다음과 같이 정지상을 동적으로 이온이 코우팅된 이온교환체로 보고 이온교환법으로 가능할 것이다.

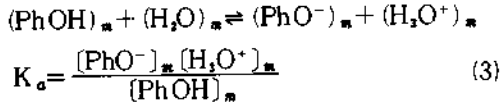
페놀류가 바로 이동상과 정지상에 분포되는 과정은 다음과 같다.



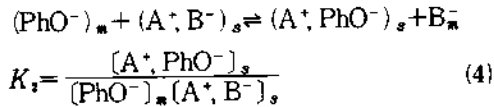
사차암모늄염이 정지상에 흡착되는 과정은 다음과 같다.



페놀의 산해리과정은



페놀음이온의 이온교환반응은



여기서 PhOH는 페놀류, A<sup>+</sup>, B<sup>-</sup>는 첨가한 전해질의 양이온과 음이온을 뜻한다. 또, 첨자 s와 m은 정지상과 이동상에 포함됐다는 것을 의미한다. 이 과정은 Langmuir의 흡착등온선<sup>24-27</sup>을 적용하여 다음과 같은 식을 유도할 수 있다.

$$[(\text{A}^+, \text{B}^-)]_s = \frac{WK_1[\text{A}^+]_m[\text{B}^-]_m}{1 + K_1[\text{A}^+]_m[\text{B}^-]_m}$$

여기서 W는 정지상에 존재하는 흡착자리수를 말한다. PhOH의 분포를 나타내면 분포비(D)는 다음과 같이 된다.

$$\begin{aligned} D &= \frac{[\text{PhOH}]_s + [(\text{A}^+, \text{PhO}^-)]_s}{[\text{PhOH}]_m} \\ &= K_o + \frac{WK_1K_2K_a[\text{B}^-]_m}{1 + K_1[\text{A}^+]_m[\text{B}^-]_m} \end{aligned} \quad (5)$$

또, 용량인자 k'은 다음과 같다.

$$k' = D(V_o/V_m) \quad (6)$$

여기서 V<sub>o</sub>와 V<sub>m</sub>은 정지상의 부피와 이동상의 부피를 의미한다.

$$k' = \left(\frac{V_o}{V_m}\right) \left\{K_o + \frac{WK_1K_2K_a[\text{A}^+]_m/[\text{H}^+]_m}{1 + K_1[\text{A}^+]_m[\text{B}^-]_m}\right\} \quad (7)$$

식 (7)에서 용량인자 k'은 pH와 전해질의 농도에 의존한다는 것을 알 수 있으며 pH는 고정시키고 전해질만 첨가하면 전해질에 의한 용리거동을 측정할 수 있을 것이다. Fig. 2와 Fig. 3에서는 일정한 30% 메탄올수용액에 tetrabutylammonium chloride를 첨가했을 때 나타난 머무름의 결과이다. 그림에서 보듯이 1.0×10<sup>-2</sup>M TBA 용액일 때 용량인자가 극대가 나타남으로 농도가 묽을 때는 반대이온의 영향이 크다가 증가할 수록 동종이온효과가 크다는 것을 알 수 있다.

만약 K<sub>1</sub>[A<sup>+</sup>]<sub>m</sub>[B<sup>-</sup>]<sub>m</sub> < 1이면, 식 (7)은 다음과 같이 된다.

$$k' = \left(\frac{V_o}{V_m}\right) \left\{K_o + WK_1K_2K_a[\text{A}^+]_m/[\text{H}^+]_m\right\} \quad (8)$$

이 경우는 주로 반대이온효과가 나타나 반대이온의 농도에 따라 머무름시간이 증가한다. 그러나 K<sub>1</sub>[A<sup>+</sup>]<sub>m</sub>[B<sup>-</sup>]<sub>m</sub> < 1이면 식 (7)은 식 (9)와 같이 된다.

$$k' = \left(\frac{V_o}{V_m}\right) \left\{K_o + WK_2K_a/[\text{H}^+]_m[\text{B}^-]_m\right\} \quad (9)$$

이 식 (9)에서 보듯이 동종이온(B<sup>-</sup>)의 농도가 증가하면 k'은 감소하게 되는 동종이온효과가 나타나는 영역이다. 따라서 이 분리에카니즘을 이온교환과정으로 설명할 수 있다.

Nitrophenol은 산해리상수가 aminophenol의 산해리상수보다 크므로 이온교환이 크므로 머무름시간이 크나 메타와 파라의 분리는 가능하지 않았다. Cresol은 메탄올용매로 분리되는 전혀 안되었

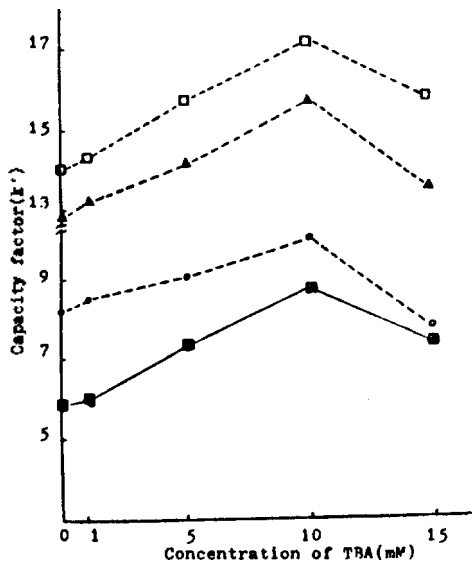


Fig. 3. Capacity factors of structural isomers of chlorophenol and cresol with increase in concentration of the eluent electrolyte (TBA) in 30% MeOH water mixture of mobile phase. ----; chlorophenol, —; cresol, ○; □, m-, △; p- structural isomer.

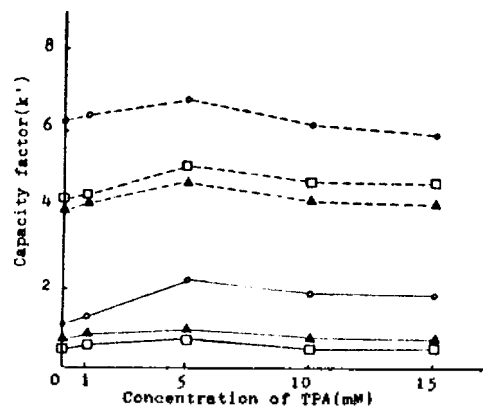


Fig. 4. Capacity factors of structural isomers of nitrophenol and aminophenol with increase in concentration of the eluent electrolyte (TPA) in 30% ACN water mixture of mobile phase. -----; nitrophenol, —; aminophenol, ○; ○-, □; m-, △; p- structural isomer.

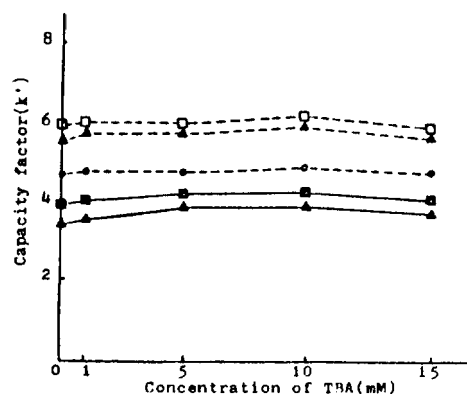


Fig. 5. Capacity factors of structural isomers of chlorophenol and cresol with increase in concentration of the eluent electrolyte (TBA) in 30% ACN water mixture of mobile phase. -----; chlorophenol, —; cresol, ○; ○-, □; m-, △; p- structural isomer.

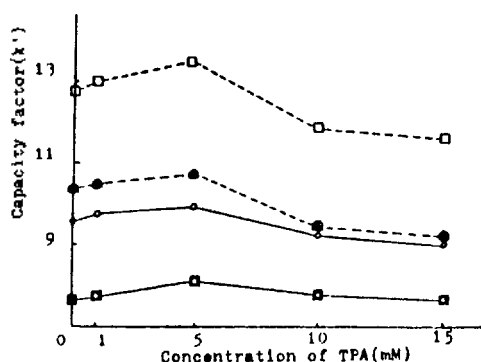


Fig. 6. Capacity factors of structural isomers of nitrophenol and cresol with increase in concentration of the eluent electrolyte (TPA) in 30% THF water mixture of mobile phase. -----; nitrophenol, —; cresol, ○; ○-, □; m-, △; p- structural isomer.

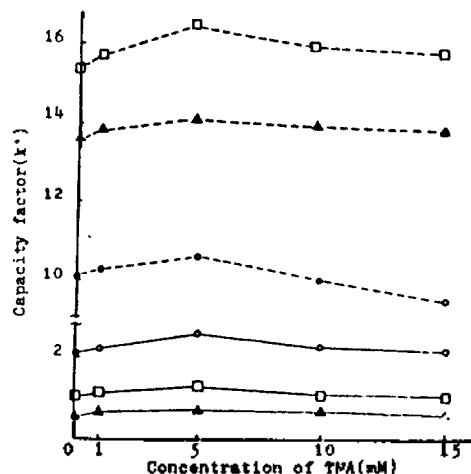


Fig. 7. Capacity factors of structural isomers of aminophenol and chlorophenol with increase in concentration of the eluent electrolyte (TMA) in 30% THF water mixture of mobile phase. -----; chlorophenol, —; aminophenol, ○; ○-, □; m-, △; p- structural isomer.

다. 이것은 치환체인 메틸기가 소수성기 이므로 역상분리에 영향이 없다는 것을 알 수 있다.

반면에 Fig. 4와 Fig. 5에서 보듯이 용매를 아세토니트릴을 사용하여 분리했을 때는 TBA 나 TPA의 전해질을 첨가했을 때 머무름값과 큰 차이가 없었다. 이것은 메탄올의 히드록시기와 페놀류의 수소결합과 아세토니트릴과의 차이에서 나타나는 것 같다. 반대이온효과와 동종이온효과와의 변화에 큰 차이가 없었다. 여전히 cresol은, 완전분리가 안되나 파라 이성질체는 다른 것과 분리가 되

었다. 극대점은 TBA  $1.0 \times 10^{-2} M$ , TPA는  $5 \times 10^{-3} M$ 에서 각각 나타났다.

이동상의 용매로 THF를 사용했을 때 극대점이  $5 \times 10^{-3} M$ 에 나타났으며 아세토니트릴용매를 사용했을 때와 같이 용량인자의 값에 큰 변화가 없었다. 이것은 극대점이 이동상에 존재하는 용매의 종류에는 무관하나 첨가한 전해질의 종류에 따라 다르게 나타나는 것을 알 수 있다.

Table 1. Selectivity factors( $\alpha$ ) as a function of the kinds of eluent electrolyte and its concentration in 30% MeOH mobile phase

Phenols		TMA(mM)				TPA(mM)				TBA(mM)			
		1	5	10	15	1	5	10	15	1	5	10	15
Nitrophenol	o-	1.10	1.15	1.22	1.28	1.32	1.07	1.06	1.05	1.05	1.00	1.00	1.00
	p-	1.06	1.13	1.13	1.15	1.05	1.21	1.21	1.14	1.20	1.12	1.10	1.10
Aminophenol	o-	1.73	1.71	1.79	1.85	1.64	1.71	1.72	1.83	1.77	2.04	1.99	1.78
	p-	1.24	1.31	1.34	1.39	1.48	1.49	1.58	1.45	1.68	1.75	1.70	1.64
Chlorophenol	o-	1.42	1.42	1.42	1.63	1.40	1.40	1.43	1.34	1.52	1.56	1.55	1.44
	p-	1.08	1.09	1.06	1.08	1.09	1.10	1.07	1.05	1.09	1.11	1.09	1.08
Cresol	o-	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	p-	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

Table 2. Selectivity factors( $\alpha$ ) as a function of the kinds of eluent electrolyte and its concentration in 30% ACN mobile phase

Phenols		TMA(mM)				TPA(mM)				TBA(mM)			
		1	5	10	15	1	5	10	15	1	5	10	15
Nitrophenol	o-	1.35	1.36	1.42	1.42	1.27	1.30	1.32	1.29	1.41	1.27	1.27	1.26
	p-	1.09	1.14	1.15	1.22	1.03	1.12	1.12	1.10	1.06	1.16	1.15	1.13
Aminophenol	o-	1.18	1.26	1.30	2.22	1.81	2.26	2.51	2.20	2.22	2.18	2.19	2.10
	p-	1.13	1.14	1.16	1.19	1.22	1.22	1.34	1.17	1.66	1.23	1.14	1.09
Chlorophenol	o-	1.20	1.20	1.21	1.23	1.22	1.21	1.23	1.20	1.21	1.15	1.15	1.10
	p-	1.10	1.10	1.09	1.10	1.07	1.07	1.09	1.02	1.09	1.12	1.07	1.07
Cresol	o-	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	p-	1.10	1.10	1.10	1.10	1.08	1.10	1.11	1.10	1.14	1.12	1.09	1.09

Table 3. Selectivity factors( $\alpha$ ) as a function of the kinds of eluent electrolyte and its concentration in 30% THF mobile phase

Phenols		TMA(mM)				TPA(mM)				TBA(mM)			
		1	5	10	15	1	5	10	15	1	5	10	15
Nitrophenol	o-	1.10	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	p-	1.14	1.14	1.19	1.14	1.24	1.27	1.18	1.19	1.15	1.16	1.10	1.11
Aminophenol	o-	2.14	2.15	2.16	2.22	1.96	2.17	2.23	2.21	2.25	2.04	2.06	2.06
	p-	1.44	1.45	1.57	1.53	1.78	1.92	1.68	1.68	1.75	1.49	1.25	1.21
Chlorophenol	o-	1.30	1.31	1.35	1.37	1.30	1.36	1.30	1.28	1.36	1.28	1.23	1.18
	p-	1.11	1.11	1.11	1.12	1.07	1.08	1.12	1.09	1.30	1.40	1.23	1.13
Cresol	o-	1.26	1.27	1.29	1.25	1.17	1.24	1.23	1.05	1.12	1.09	1.09	1.09
	p-	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

Fig. 6과 Fig. 7에서도 볼 수 있듯이 TPA를 이동상에 첨가했을 때는  $5 \times 10^{-3} M$  부근에서 극대가 되었으나 TMA는 극대점 1보다도 더 낮은 농도 부근에서 나타났었다. 이와 같이 반대이온효과를 나타내는 정도가 사차암모늄이온의 농도에 따

라 다르게 나타나며 알킬사슬이 길수록 이 효과가 크게 나타난다는 것을 알 수 있다. TBA를 첨가했을 때 제일 머무름값의 변화가 크고 TMA 첨가했을 때 가장 변화가 적게 나타났었다.

이동상의 유기용매의 종류에 따라 각 구조 이성

질체간의 분리선택성을 조사해 왔다. Table 1에 메탄올, Table 2에 아세토니트릴 및 Table 3에 THF를 사용하여 조사한 결과를 기록했는데 nitrophenol은 메탄올과 아세토니트릴 용매에서는 분리가 가능하나 THF에서는 오르토와 메타 이성질체의 분리가 안되었다. Aminophenol은 용리순서가 메탄올을 첨가했을 때 메타, 파라, 오르토 이성질체의 순서로 나타나서 nitrophenol과는 달리 파라, 메타, 오르토 이성질체의 순서로 나타났다. 그러나 아미노기의 수소결합으로 인하여 완전히 각 이성질체간에 분리가 가능한 것 같다. Chlorophenol은 오르토, 파라, 메타 이성질체의 순으로 용리가 되었으며 각 이성질체들간의 분리도 잘 되었다. 그러나 cresol은 THF 용매를 첨가했을 때 이 세 가지 전해질의 종류에는 무관하게 THF 용매를 사용했을 때 오르토 이성질체만 분리가 가능했고 아세토니트릴 용매를 사용했을 때는 파라 이성질체만 분리가 되었다. 페놀류의 산해리로 인한 분리에 미치는 영향을 알아보았으나 중성인 pH 7.0에서는 nitrophenol 외에는 10% 이상 해리되는 것이 없었고 또 용리현상과는 아무런 연관성이 나타나지 않았다. 또, 첨가되는 각 전해질의 농도에 따른 분리선택성을 알아본 결과는 일반적으로 농도가 증가하면 선택성이 좋아 지나 크게 변하지는 않았다. 이것은 첨가되는 이차암모늄염의 영향이 머무름기둥에 크게 나타나지 않는다는 것을 알 수 있었다.

### 감 사

이 연구에 사용한 HPLC를 빌려 주신 공과대학 화학공업과에 감사드리며, 한국과학재단의 지원에 의하여 이루어졌음을 밝히고 이에 감사드립니다.

### 인 용 문 헌

1. D. H. Spackman, W.H. Stein, and S. Moor, *Anal. Chem.*, **30**, 1190-1195 (1958).
2. S. Moore, D.H. Spackman, and W.H. Stein, *Anal. Chem.* **30**, 1185-1189 (1958).
3. H. A. M. Billiet, A. C. J. H. Drouen, and L. Degran, *J. Chromatogr.* **316**, 231-240 (1984).
4. J. Dejong, C. F. M. Van Valkenburg, and U. R. Tjaden, *J. Chromatogr.*, **322**, 43-53 (1985).

5. J. Crommen, B. Fransson, and G. Schill, *J. Chromatogr.*, **142**, 283-297 (1977).
6. M. Gazdage, G. Szepesi, M. Hernyes, and Z. Vegh, *J. Chromatogr.*, **290**, 135-141 (1984).
7. A. T. Melin and M. Liungerantz, *J. Chromatogr.*, **185**, 225-239 (1979).
8. K. Ujimoto, K. Suzuki, and H. Kurihara, *J. Chromatogr.*, **210**, 1-10 (1981).
9. J. L. Glajch and J. J. Kirkland, *J. Chromatogr.*, **238**, 269-280 (1982).
10. S. R. Bakalyar, *J. Chromatogr.*, **142**, 353-365 (1977).
11. J. L. Glajch, J. J. Kirkland, and K. M. Squire, *J. Chromatogr.*, **199**, 57-79 (1980).
12. E. Roggendorf and R. Spatz, *J. Chromatogr.*, **204**, 263-268 (1981).
13. H. Colin and G. Guichen, *Anal. Chem.*, **55**, 442-446 (1983).
14. G. Szepesi, Z. Vegh, Zs. Gyulay, and M. Gazdag, *J. Chromatogr.*, **290**, 127-134 (1984).
15. J. Zukowski, D. Sybilski, and J. Jurczack, *Anal. Chem.*, **57**, 2215-2219 (1985).
16. K. Fujimura, T. Ueda, and T. Audo, *Anal. Chem.*, **55**, 446-450 (1983).
17. P. A. Neddermeyer and L. B. Rogers, *Anal. Chem.*, **41**, 94-102 (1969).
18. M. Shibukawa, N. Ohta, and R. Kuroda, *Anal. Chem.*, **53**, 1620-1627 (1981).
19. M. Shibukawa and N. Ohta, *Bunseki Kagaku*, **32**, 557 (1978).
20. K. Saitoh and N. Suzuki, *Anal. Chem.*, **52**, 30-32 (1980).
21. J. F. Lawrence and R. Leduc, *Anal. Chem.*, **50**, 1161-1164 (1978).
22. N. E. Skelly and E. R. Husser, *Anal. Chem.*, **50**, 1959-1962 (1978).
23. M. S. Shibukawa and N. Ohta, *Anal. Chem.*, **57**, 265-271 (1985).
24. A. T. Melin, Y. Ashemark, K. G. Wahlund, and G. Schill, *Anal. Chem.*, **51**, 976 (1979).
25. C. P. Terweij-Greon, S. Heemstra, and J. C. Kraok, *Anal. Chem.*, **161**, 69 (1978).
26. R. D. W. Scott and P. Kucera, *J. Chromatogr.* **175**, 51 (1979).
27. A. T. Melin, M. Ljungcrantz, and G. Schill, *Anal. Chromatogr.* **185**, 197 (1979).