

역상 액체 크로마토그래피에 의한 몇 가지 금속-N-Alkylisonitrosoacetylacetone imine 킬레이트의 용리거동에 관한 연구

김용준 · 권지혜 · 이 원†
경희대학교 문리과 대학 화학과
(1992. 3. 9 접수)

A Study on the Elution Behavior of some Metal-N-Alkylisonitrosoacetylacetone imine Chelates by Reversed Phase High Performance Liquid Chromatography

Yong Jun Kim, Ji Hae Kewon, Won Lee†
Department of Chemistry, Kyung Hee University, Seoul 130-701, Korea
(Received Mar. 9, 1992)

요 약. 역상 액체 크로마토그래피에 의한 몇 가지 금속-N-Alkylisonitrosoacetylacetone imine 킬레이트의 용리거동을 Novapak C₁₈ 분리관을 사용하여 조사하였다. 용리액은 Acetonitrile/Water로 하였으며, 각 금속의 킬레이트의 최적 용리액 조성은 각각 70:30(Pd의 경우), 60:40(Ni의 경우) 및 50:50(Co의 경우)이었으며, 리간드의 alkyl기 종류에 따른 금속 킬레이트의 용리순서는 methyl > ethyl > propyl > butyl 유도체 순이었다.

모든 금속 킬레이트의 $\log k'$ 값은 $0 \leq \log k' \leq 1$ 의 범위였고, $\log k'$ 값과 용리액 중 물의 부피분율을 도시한 결과 직선관계가 성립되었다. 또한 배치법으로 측정된 분포비(Dc)값의 크기는 금속 킬레이트의 용리순서와 비교적 잘 일치할 뿐만 아니라 Dc값과 k' 의 직선관계를 나타냄으로써, 금속 킬레이트의 용리 메카니즘은 주로 소용매성 효과, 즉 소수성 효과에 기인함을 확인하였다.

ABSTRACT. Liquid chromatographic behavior of Pd(II), Ni(II) and Co(III) in N-Alkylisonitrosoacetylacetone imine(HIAA-NR) chelates was investigated by reversed phase high performance liquid chromatography. The optimum conditions for the separation of IAA-NR-metal chelates were examined respect to the flow rate and mobile phase strength. The metal-N-Alkylisonitrosoacetylacetone imine chelates in solution were successfully separated on Novapak C₁₈ column using acetonitrile/water mixture as mobile phase. The elution order of chelates is methyl > ethyl > propyl > butyl as N-alkyl group for ligand is varied.

It was found that all IAA-NR-metal chelates were eluted in an acceptable range of capacity factor value($0 \leq \log k' \leq 1$).

The dependence of $\log k'$ on the volume fraction of water in the binary mobile phase was examined. Also, the dependence of k' on the liquid-liquid extraction distribution ratio(Dc) in acetonitrile-water/n-alkane extraction system was investigated for IAA-NR-metal chelate. Both kinds of dependence are linear, which suggests that the retention of the electroneutral metal chelates on Novapak C₁₈ column is largely due to the hydrophobic effect.

Key Words: Reversed phase HPLC, N-Alkylisonitrosoacetylacetone imine(HIAA-NR)

1. 서 론

현재 HPLC에 의한 금속의 분리 및 정량은 역상(reversed phase)법이 주로 이용되고 있는데, 이 방법에서 대표적으로 사용되고 있는 킬레이트 시약은 dithiocarbamate(DTC), dithizone, 8-hydroxyquinoline 및 β -diketone 등이다.¹⁻⁹

지금까지 HPLC에 의한 금속 킬레이트의 분리에 관한 연구는 주로 금속의 분리 및 정량에 목적을 두어 왔으며, 그 용리 메커니즘에 관해서는 정성적인 연구결과밖에 보고되지 못하였다. 그러나 1985년 Frantisek Vtacíl¹⁰ 등은 금속-DDTC 킬레이트의 머무름 메커니즘에 관한 보다 발전된 연구를 보고하였는데, 이 연구에서는 소용매성 상호작용(solubophobic interaction)과 친실란올기성 상호작용(silanophilic interaction)이 머무름에 기여하는 정도를 실험적으로 측정한 결과 주로 소용매성 상호작용에 의해 머무름이 일어난다는 것을 보고하였다.

한편, 1988년 Lee¹¹⁻¹² 등은 몇 가지 α -nitroso- β -diketone imine 유도체를 리간드로 사용한 금속 킬레이트들의 분리 및 용리거동을 조사 보고하였는데, 금속의 종류에 따른 분리 메커니즘은 소용매성 상호작용에 의존한다는 결과를 얻었다. 그러나 리간드의 구조 또는 특성이 용리에 미치는 영향을 보고한 바는 없었다.

본 연구에서는 Pd(II), Ni(II), Co(III)의 N-alkylisonitrosoacetylacetone imine(HIAA-NR) 킬레이트들을 합성하여 액상 HPLC법으로 분리하기 위한 최적 분리 및 기기조건을 조사함과 동시에, 금속 킬레이트의 용리거동에 미치는 리간드의 효과 및 금속 킬레이트의 머무름 메커니즘에 영향을 주는 몇 가지 인자들을 검토하였다.

2. 실험

2.1 측정기기 및 실험기구

본 연구에서 금속 킬레이트의 분리에 사용한 HPLC는 Waters사제 Model 244로서 6,000A pump, U6K Universal Injector, 440형 UV검출기, 730 Data Module 이 부착된 것이다. 분리관은 Waters Novapak C₁₈(3.9mm I. D. × 15cm L, N=11,600, k'=12.62, particle size=4 μ m)과 이와 분리능을 비교하기 위하여 μ -Bondapak C₁₈(3.9mm I. D. × 30cm L, N=3,000, k'=

4.5~6.0, particle size-10 μ m)를 사용하였다. 또한 뱃치법에 의한 금속 킬레이트의 추출효율 및 분포비 측정을 위하여 Varian 사제 DMS 90-UV-VIS Spectrophotometer를 사용하였다. 한편, 본 연구에서 사용한 물은 Milli-Q reagent water system 및 Millipore membrane filter로 정제하였다.

2.2 시 약

본 연구에서 사용한 표준 금속염 및 n-pentadecane은 분석용 특급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였고, 용리액으로 사용한 acetonitrile과 methylenechloride, chloroform, tetrahydrofuran 등 기타 용매는 HPLC용 Burdick & Jackson Lab. Inc.사제를 Millipore membrane filter(type FH, pore size=0.45 μ m)로 정제하여 사용하였다.

합성한 착물은 재결정하여 냉장고에 보관하고 필요에 따라 용매에 소량씩 녹여 5 μ m Sep-pak으로 정제한다음 사용하였다.

2.3 실험방법

2.3.1 금속-IAA-NR 킬레이트의 합성¹²⁻¹⁴

Acetylacetone sodium nitrite를 혼합하여 0~5 $^{\circ}$ C에서 반응시켜 isonitrosoacetylacetone(HIAA)를 합성하고 합성된 HIAA에 alkylamine을 가하여 Pd(II) 또는 Co(II)를 Co(III)로 산화시킨 수용액을 혼합시킨 다음 이미 보고된 방법에 따라 합성하여 bis(N-alkylisonitrosoacetylacetone imine) palladium(II), Pd(IAA-NR)₂와 tris(N-alkylisonitrosoacetylacetone imine) cobalt(III), Co(IAA-NR)₃를 얻었다. Ni(II)의 경우는 합성한 HIAA에 Ni(II)를 가하여 반응시킨 후 alkylamine을 가하여 (N-alkylisonitrosoacetylacetone imine)(N-alkylisonitrosoacetylacetone imine) (isonitrosoacetylacetone imine) nikel(II), Ni(IAA-NR)(IAANH)'를 합성하였다.

2.3.2 금속 킬레이트의 분리

각 금속 킬레이트 일정량을 취하여 CH₃CN 등 적당한 용매에 녹인 다음, 5 μ m Sep-pak을 통과시켜 정제하였다. 이 용액 3 μ l를 HPLC에 주입하고, 각 킬레이트의 최적 분리조건에서 크로마토그램을 얻었다. 이때 UV검출기의 검출 파장은 254nm이었다.

2.3.3 용량인자(k')의 측정

각 금속 킬레이트의 용리거동을 나타내는 용량인자

는 2. 3. 2방법에 의하여 얻어진 크로마토그램으로부터 다음 식에 따라 계산하여 구하였다.

$$k' = \frac{t - t_0}{t_0}$$

여기서 k' 은 용량인자(capacity factor), t 는 머무름 시간(retention time)이며, t_0 는 불감시간(dead time)이다.

2.3.4 배치법에 의한 금속 킬레이트의 분포비 측정

배치법으로 금속 킬레이트의 머무름 순서와 그 메카니즘을 조사하기 위하여 고정상의 모델인 n-pentadecane 10m/를 정확히 취하여 분별 깔때기에 넣고, 각 금속 킬레이트의 용액 일정량을 100 μ l syringe로 가하였다. 여기에 용리액으로 사용한 극성 유기용매와 물의 이성분 혼합액인 acetonitrile/water 혼합용액을 10m/씩 가한 다음 10분간 진탕시켜 금속 킬레이트가 두 상에 충분히 분배되도록 하였다.

두 층을 분리시킨 후 각 상에 분포된 금속 킬레이트

의 농도는 각 금속 킬레이트의 최대 흡수파장에서 자외-가시선 분광법으로 흡광도를 측정하여 구한 다음 다음식에 따라 분포계수를 계산하였다.

$$D_c = \frac{C_{M, org}}{C_{M, aq}}$$

여기서 D_c 는 분포비, $C_{M, org}$ 는 유기층의 금속 킬레이트의 농도, $C_{M, aq}$ 는 물층의 금속 킬레이트의 농도이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 분리관의 선택

금속 킬레이트를 역상 HPLC로 분리하는 데 있어서 적당한 분리관을 선택하기 위하여 주로 사용되고 있는 Novapak C₁₈분리관(3.8mm I. D. \times 15cm L, N=11, 600, k' =12.62, particle size=4 μ m)과 μ -Bondpak C₁₈(3.9mm I. D. \times 30cm L, N=3,000, k' =4.5-6.0, particle size=10 μ m)을 이용하여 얻어진 크로마토그램을 Figure 1에서 나타내었다. 여기서 Co(III)의 n-butyl 유도체의

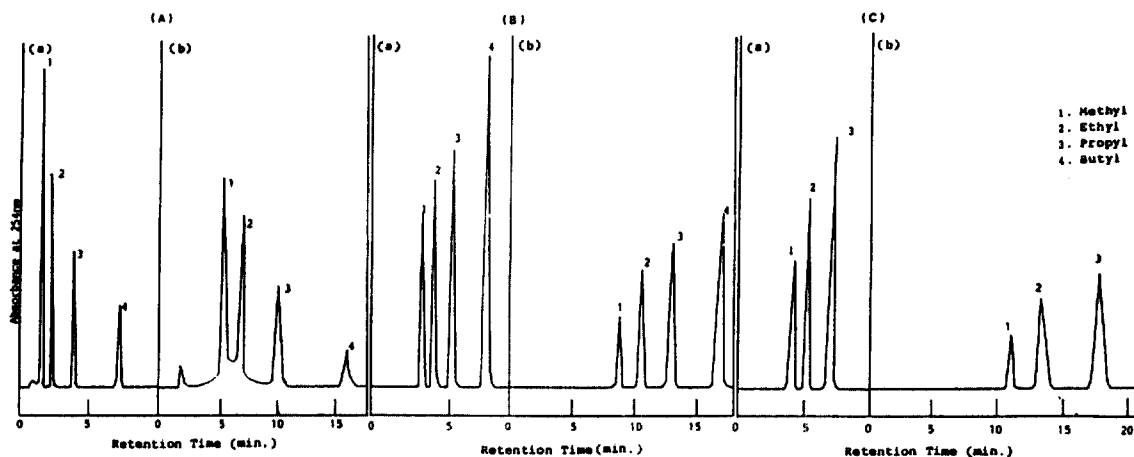


Figure 1. Comparative Chromatograms of Metal-N-Alkylisonitrosoacetylacetonimine Chelates on Novapak C₁₈ Column (a) and μ -Bondapak C₁₈ Column(b)

(A) Pd(II)-IAA-AR Chelate

Mobile Phase: Acetonitrile/Water(70/30)

Flow Rate : 0.9ml/min.

(B) Ni(II)-IAA-NR Chelate

Mobile Phase: Acetonitrile/Water(60/40)

Flow Rate : 0.7ml/min.

(B) Co(III)-IAA-NR Chelate

Mobile Phase: Acetonitrile/Water(50/50)

Flow Rate : 0.7ml/min.

킬레이트는 합성이 곤란하여 분리에서 제외시켰다.

이때 μ -Bondapak C₁₈ 분리관을 선택한 이유는 비록 이론단수가 작고 분리관의 길이는 길지만, 정지상의 particle size가 Novapak C₁₈ 분리관보다 크기 때문에 용리저동에 영향을 미칠 것으로 예상되기 때문이었다.

그러나 Figure 1의 크로마토그램을 보면 각각의 경우에 있어서 Novapak C₁₈ 분리관(약 8min.)의 경우가 μ -Bondapak C₁₈(약 19min.)보다 용리시간이 짧은 동시에 좋은 분리도를 나타내었다. 이것은 Novapak C₁₈ 분리관이 μ -Bondapak C₁₈ 분리관보다 이론 단수가 크고 길이가 짧기 때문이라고 생각되며, 실제로 분리관의 충전물 입자 크기는 분리도에 큰 영향을 주지 못하였다.

3.2 용리액의 흐름 속도

일반적으로 용리액의 흐름속도는 분리도와 전체 용리시간에 영향을 미치므로 금속-IAA-NR 킬레이트의 분리도와 그 관계를 조사하기 위하여 용리액의 흐름속도를 0.3~1.3ml/min.의 범위에서 변화시켜 가면서 얻은 머무름 시간을 Table 1에 수록하였다.

Table 1. Effect of Flow Rate on the Retention Time of Metal-IAA-NR Chelates.

Metal Ion	Alkyls	Amount Added (μ g/ml)	Flow Rate(ml/min.)					
			0.3	0.5	0.7	0.9	1.1	1.3
Pd	Methyl	3	—	3.88	2.82	2.18	1.82	1.56
	Ethyl	3	—	5.35	3.89	3.00	2.50	2.13
	Propyl	3	—	8.98	6.50	4.98	4.15	3.54
	Butyl	3	—	16.77	12.09	9.24	7.68	6.54
Ni	Methyl	3	8.98	5.49	3.90	2.96	2.41	—
	Ethyl	3	11.25	6.98	4.92	3.71	3.10	—
	Propyl	3	14.95	9.10	6.54	4.90	4.09	—
	Butyl	3	21.48	13.17	9.45	7.00	5.88	—
Co	Methyl	3	9.57	5.86	4.21	3.25	2.67	—
	Ethyl	3	12.01	7.34	5.27	4.07	3.35	—
	Propyl	3	16.66	10.25	7.29	5.64	4.65	—

Mobile Phase: Acetonitrile/Water=70/30(Pd Complex)
 Acetonitrile/Water=60/40(Ni Complex)
 Acetonitrile/Water=50/50(Co Complex)

결과에서 보면 상대적 머무름 시간이 일정할 경우 흐름속도가 커질수록 시료의 용리에 적당한 것으로 생각되지만, 반면 흐름속도가 커지면 분리관의 압력이 서서히 증가하여 시료를 장시간 용리시킬 경우 분리도의 재현성을 감소시키는 동시에 바탕선이 불안정해질 가능성이 있다. 따라서 이와 같은 점을 고려하여 시료 전체의 용리시간이 10분 이내인 동시에, 용리시 적당한 압력이 걸리는 0.9ml/min.(Pd의 경우), 0.7ml/min.(Ni 및 Co의 경우)를 최적흐름 속도로 결정하였다.

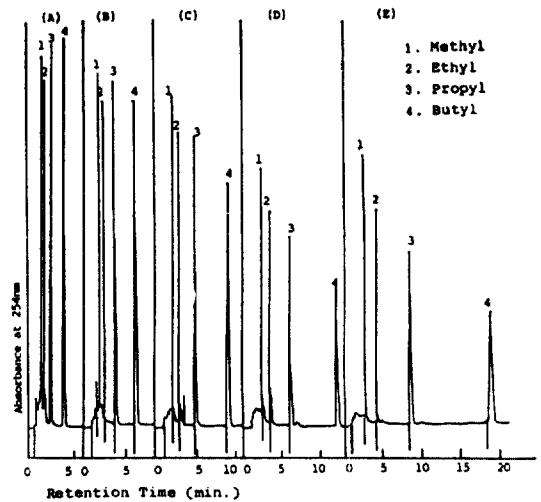


Figure 2. Comparative Chromatograms of Pd-IAA-NR Chelates with respect to the different Mobile Phase Composition

Mobile Phase: Acetonitrile/Water
 (A) 80/20 (B) 75/25 (C) 70/30 (D) 65/35
 (E) 60/40
 Flow Rate: 0.9ml/min.

3.3 용리액 세기의 영향

용리액의 세기가 분리도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 acetonitrile과 water의 혼합비를 변화시켜 가면서 작성한 크로마토그램을 Figure 2~4에 각각 나타내었다.

각 킬레이트의 경우에 물의 분율이 커질수록, 즉 용매세기가 증가할수록 전반적으로 좋은 분리도를 나타내고 있다. 그러나 CH₃CN/H₂O의 비가 Pd 킬레이트의

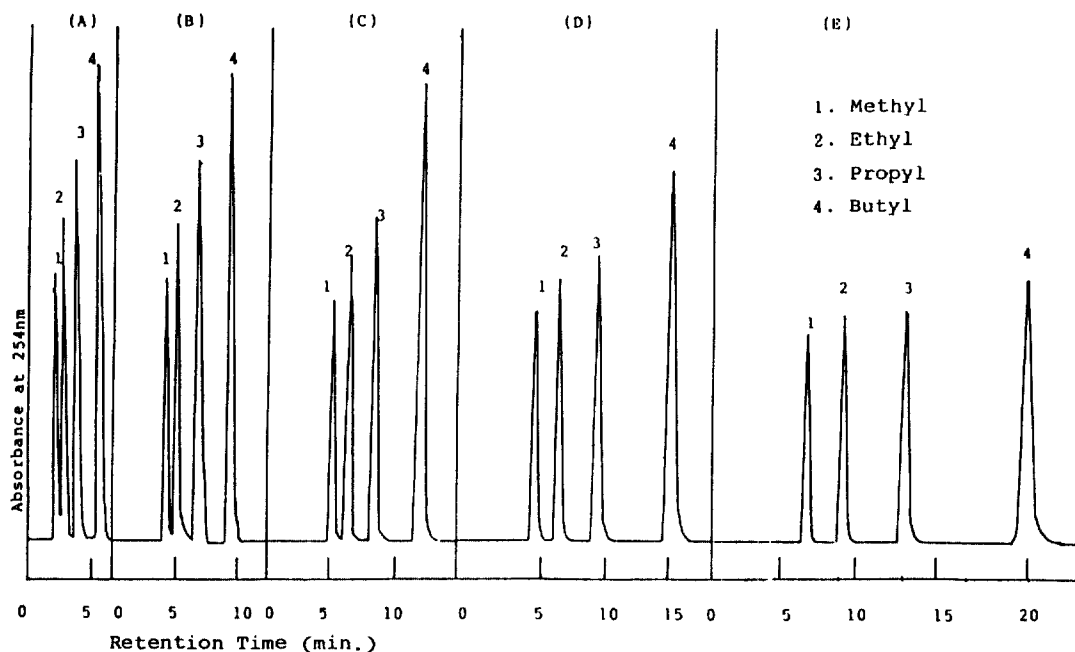


Figure 3. Comparative Chromatograms of Ni-IAA-NR Chelates with respect to the different Mobile Phase Composition
 Mobile Phase: Acetonitrile/Water (A) 70/30 (B) 65/35 (C) 60/40 (D) 55/45 (E) 50/50
 Flow Rate : 0.7ml/min.

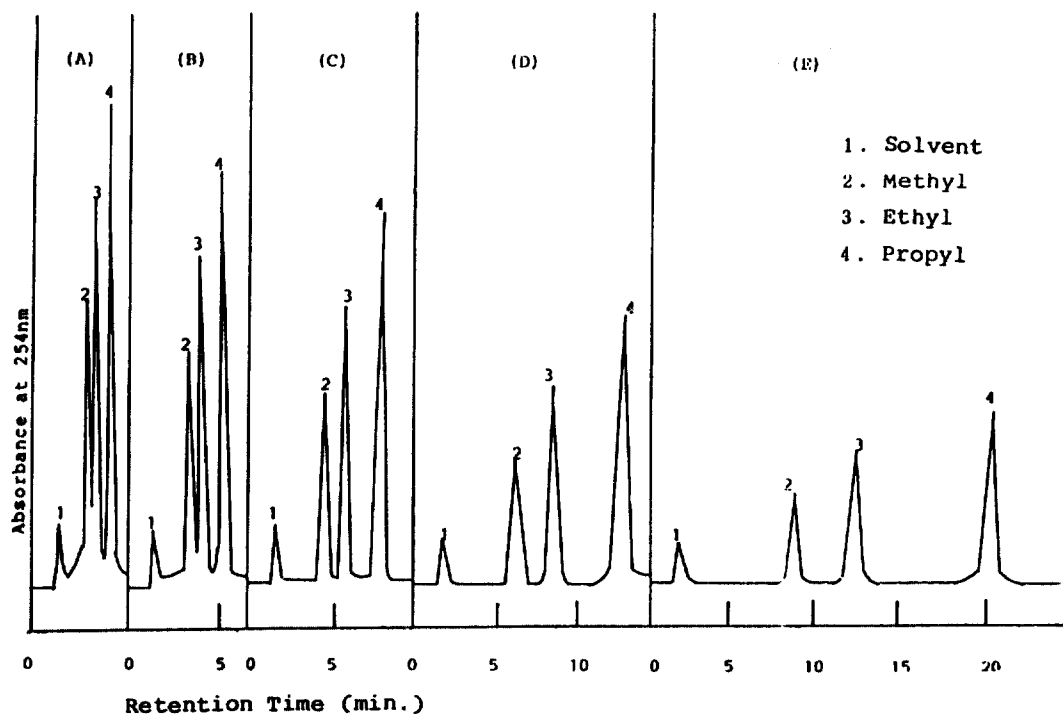


Figure 4. Comparative Chromatograms of Co-IAA-NR Chelates with respect to the different Mobile Phase Composition
 Mobile Phase: Acetonitrile/Water (A) 60/40 (B) 55/45 (C) 50/50 (D) 45/55 (E) 40/60
 Flow Rate : 0.7ml/min.

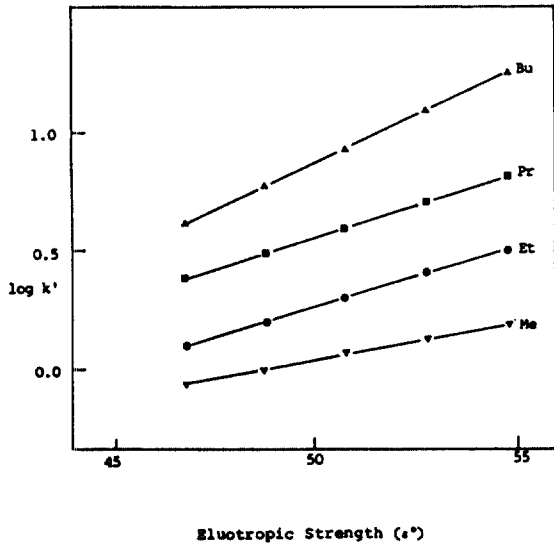


Figure 5. Relationship between Eluotropic Strength(ϵ^*) of the Acetonitrile/Water Binary Solvent System and $\log k'$ of Pd-IAA-NR Chelates
Flow Rate:0.9ml/min.

경우 65:35 이상, Ni은 55:45 이상, 그리고 Co의 경우 45:55 이상일 때 분리도는 향상되지만 반면, 용리시간이 너무 길어지는 동시에 봉우리의 폭이 넓어짐을 볼 수 있다. 따라서 가장 좋은 분리도와 적당한 용리시간을 보여 주는 것은 CH₃CN/H₂O의 비가 각각 70:30(Pd

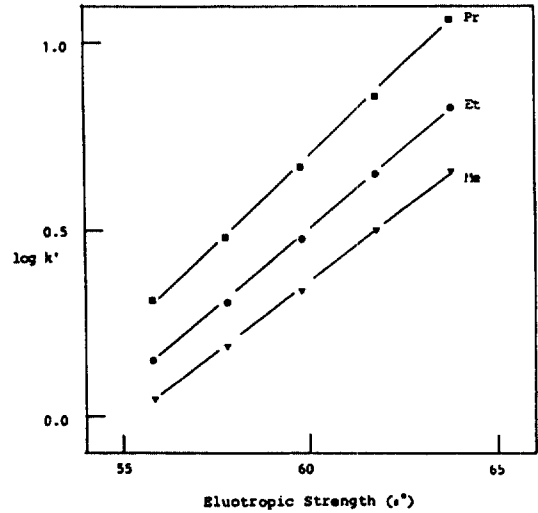


Figure 7. Relationship between Eluotropic Strength(ϵ^*) of the Acetonitrile/Water Binary Solvent System and $\log k'$ of Co-IAA-NR Chelates
Flow Rate:0.7ml/min.

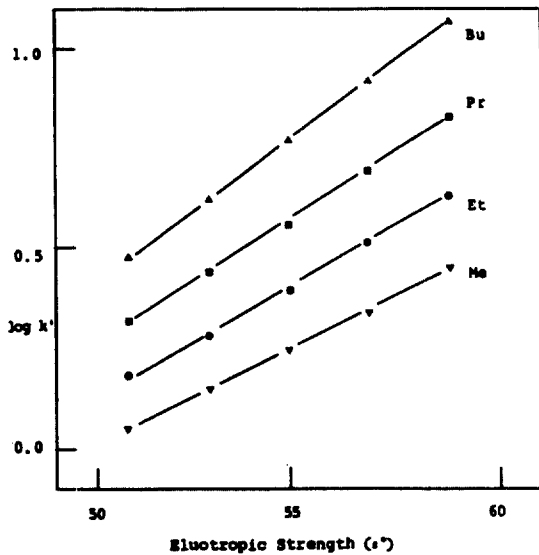


Figure 6. Relationship between Eluotropic Strength(ϵ^*) of the Acetonitrile/Water Binary Solvent System and $\log k'$ of Ni-IAA-NR Chelates
Flow Rate:0.7ml/min.

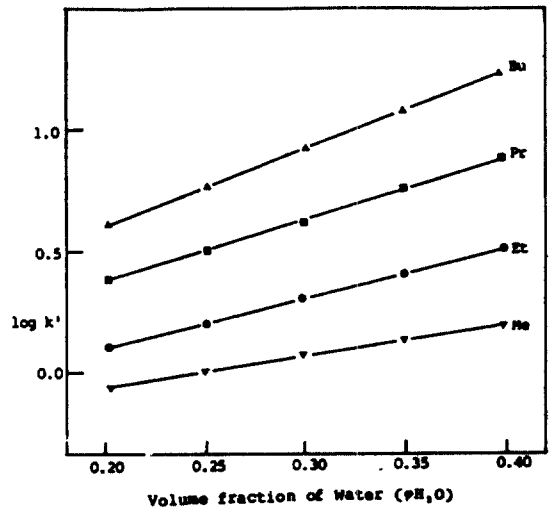


Figure 8. Dependence of $\log k'$ of Pd-IAA-NR Chelates on the Volume Fraction of Water in Mixture with Acetonitrile

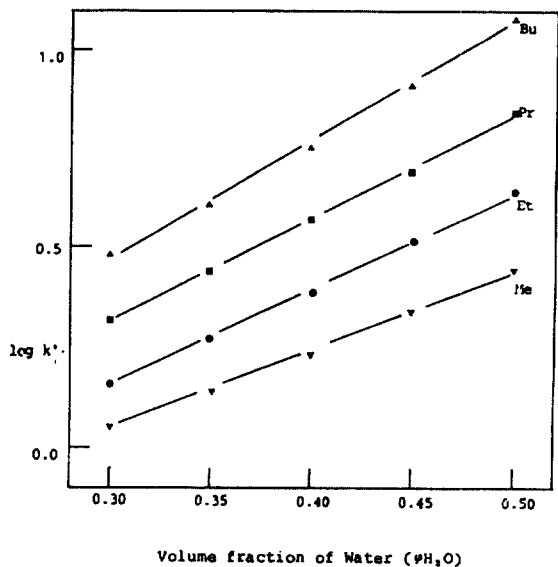


Figure 9. Dependence of log k' of Ni-IAA-NR Chelates on the Volume Fraction of Water in Mixture with Acetonitrile

의 경우), 60:40(Ni의 경우), 50:50(Co의 경우)일 때였다.

한편, 이상과 같이 용리액의 혼합비에 따라 각 금속-IAA-NR 킬레이트의 크로마토그램으로부터 log k' 값을 구하고, 이것을 Snyder 식¹¹⁾으로부터 구한 혼합 용매의 eluotropic strength(ε*)와의 관계를 도시한 결과는 Figure 5~7에 나타내었다.

각 혼합 용액의 용매세기에 따른 금속-IAA-NR 킬레이트의 log k'과의 관계는 비교적 좋은 직선성을 나타내고 있다. 한편, 앞에서 선택한 최적 혼합비의 이성분 용리액에 대한 log k' 값을 구해보면, CH₃CN/H₂O의 비가 Pd 킬레이트의 경우 70:30(ε*=50.25)일 때 log k'은 0.04~0.94이고, Ni의 경우 60:40(ε*=54.50)일 때 log k'은 0.22~0.73, Co의 경우 50:50(ε*=58.50)일 때 log k'은 0.29~0.62 범위으로써 각 킬레이트의 log k' 값은 최적 분리조건인 0 ≤ log k' ≤ 1 범위를 만족하는 것으로 나타났다.

3.4 금속-IAA-NR 킬레이트의 머무름 메카니즘

3.4.1 용량인자(k')와 용리액의 조성과의 관계

실리카 겔에 옥타데칸기가 화학적으로 결합된 역상

HPLC 분리관내에서 ML₂형 금속 킬레이트의 머무름은 두 가지 메카니즘, 즉 소용매성 메카니즘과 친실란 율기성 메카니즘에 의해서 일어난다고 가정할 수 있다. 따라서 머무름을 나타내는 용량인자(k')는 다음과 같이 두 항의 합, 즉 두 가지 메카니즘에 의한 각각의 기여도의 합으로 나타낼 수 있다.^{11, 16, 17}

$$k' = k_1' + k_2' \dots \dots \dots (1)$$

여기서 k₁'은 소용매성 효과에 의해서 일어나는 시료의 머무름에 관계하는 인자이고, k₂'은 친실란 율기성 효과에 의해서 일어나는 시료의 머무름에 관계하는 용량인자이다.

k₁'은 이성분 용매계의 물의 부피분율(φH₂O)과 지수 함수의 관계가 있음이 이미 밝혀졌으며¹⁰, 또한 k'은 이성분 용매계에서 극성이 큰 성분의 부피분율(φ₁)의 역수와 비례함이 알려져 있다.¹⁸ 따라서 이것을 CH₃CN/H₂O 용매계에 적용시키면 (1)식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$k' = a \exp(b\phi H_2O) + (c + d\phi H_2O)^{-1} \dots \dots \dots (2)$$

여기에서 a, b, c 및 d는 상수이다.

만약 식 (2)에서는 두 가지 메카니즘이 거의 비슷한 정도로 작용할 경우 log k'과 φH₂O 사이에는 직선관계가 성립되지 않게 된다. 그러나 본 연구에서 취급한 금속 킬레이트는 전기적으로 중성인 분자내 착염으로써 역상 LC에서 용리 중 거의 소용매성 상호작용에 의해 머무름이 일어날 것으로 예상되므로, 그 결과 식 (2)의 둘째 항은 거의 무시할 수 있다. 따라서 식 (2)에 log 값을 취하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\log k' = \log a + b\phi H_2O \dots \dots \dots (3)$$

한편, Jandera¹⁹ 및 Lee¹¹ 등의 연구에 의하면 물과 methanol 또는 acetonitrile 등과 같은 이성분 혼합 용매계를 이동상으로 사용했을 때 log k'과 유기성분의 부피분율(φH₂O)의 관계는 식 (4)와 같이 나타낼 수 있다고 하였다.

$$\log k' = a - n\phi_{org} \dots \dots \dots (4)$$

여기서 a 및 n은 상수이다. 이성분 용매계에서 φ_{org}=1-φH₂O의 관계가 성립되므로 식 (4)를 정리하면 식 (3)과 일치하게 된다.

이상의 결과와 같이, 만약 본 연구에서 취급한 금속

-IAA-NR 킬레이트가 주로 소용매성 메카니즘에 의해 머무름이 일어난다면 식 (3) 또는 (4)와 일치하는, 즉 $\log k'$ 과 ϕ_{H_2O} 를 도시하였을 때 직선적인 관계가 성립할 것이다. 따라서 본 연구에서는 이동상인 물과 acetonitrile의 이성분 용매계에서 물의 부피분율(ϕ_{H_2O})과 $\log k'$ 과의 관계를 조사하기 위하여 ϕ_{H_2O} 대 $\log k'$ 를 도시한 결과를 Figure 8~10에 각각 나타내었다.

그림에서 보는 바와 같이 모든 킬레이트들에 있어서 $\log k'$ 이 이동상의 물의 부피분율과 비교적 좋은 직선성을 나타내는 것으로 미루어 보아 금속-IAA-NR 킬레이트의 머무름은 소용매성 효과, 즉 본 연구의 경우에는 물을 용매로 사용하였기 때문에 소수성효과에 크게 기인한다는 사실을 확인할 수 있었다.

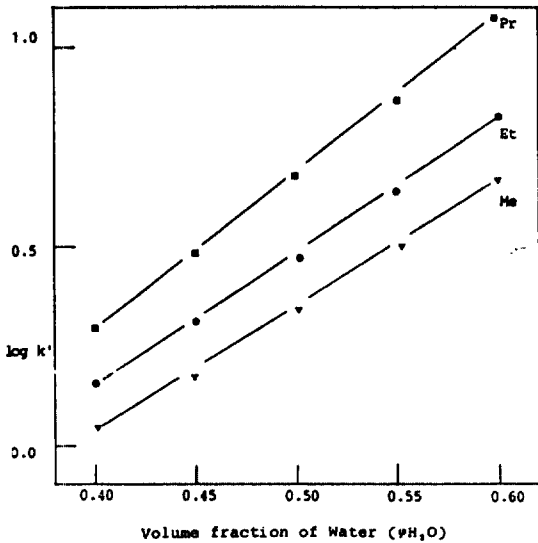


Figure 10. Dependence of $\log k'$ of Co-IAA-NR Chelates on the Volume Fraction of Water in Mixture with Acetonitrile

3.4.2 용량인자(k')와 분포비(D_c)와의 관계

앞에서 이미 설명한 바와 같이 금속 킬레이트의 머무름이 실제로 소용매성 효과에 기인한다면 역상 분리관 내에서 일어나는 시료의 이동상 및 정지상 사이에서의 상호작용은 분리관 밖에서 배치법으로, 즉 금속 킬레이트를 이동상을 대신한 물로 혼합한 극성 용매와

정지상을 대신한 옥타데칸 유기 용매상에서 추출하였을 경우에도 분리관에서의와 같은 경향을 나타낼 것으로 추정된다. 따라서 킬레이트의 값은 배치법에서 얻어진 분포상수(K_D) 혹은 분포비(D_c)와 다음과 같은 간단한 선형함수 관계를 갖게 될 것이다.¹⁰

$$k' = (V_m/V_M - 1) + r' D_c \dots\dots\dots(5)$$

여기에서 V_m 은 분리관 내의 이동상의 부피, V_M 은 불감부피이며, $r' = jr$ 로 주어지는데, $r' = m_s/V_M$ 이고, m_s 는 정지상의 질량이며, j 는 상수이다.

본 연구에서는 분리관의 정지상인 비극성 옥타데칸 대신 모델 물질로서 n-pentadecane을 사용하고 용리액과 조성이 같은 물과 acetonitrile 혼합 용매계에서 배치법으로 금속-IAA-NR 킬레이트의 D_c 값을 측정된 결과를 Table 2에 수록하였고, k' 값과 D_c 를 도시한 관계곡선을 Figure 11에 각각 나타내었다.

Table 2. Chromatographic Data and Liquid-Liquid Distribution Ratio of Metal-IAA-NR Chelates

Metal Ion	Alkyl	k'	D_c
Pd(II)	Methyl	1.12	0.023
	Ethyl	2.00	0.109
	Propyl	4.07	0.296
	Butyl	8.71	0.665
Ni(II)	Methyl	1.66	0.015
	Ethyl	2.34	0.128
	Propyl	3.47	0.199
	Butyl	5.37	0.313
Co(III)	Methyl	1.95	0.002
	Ethyl	2.69	0.008
	Propyl	4.17	0.013

Organic Phase:n-Pentadecane

Aqueous Phase:Acetonitrile/Water=70/30(Pd)

Acetonitrile/Water=70/30(Ni)

Acetonitrile/Water=70/30(Co)

결과에서 보는 바와 같이 각 금속 킬레이트에 대한 k' vs D_c 의 관계곡선은 식 (5)와 일치하는 비교적 좋은 직선성을 나타내고 있다.

이상의 경우를 종합해 볼 때 본 연구에서의 금속 킬레이트의 머무름은 앞 절에서 설명한 바와 같이 소수성 효과에 의한 것임을 재확인할 수 있었다.

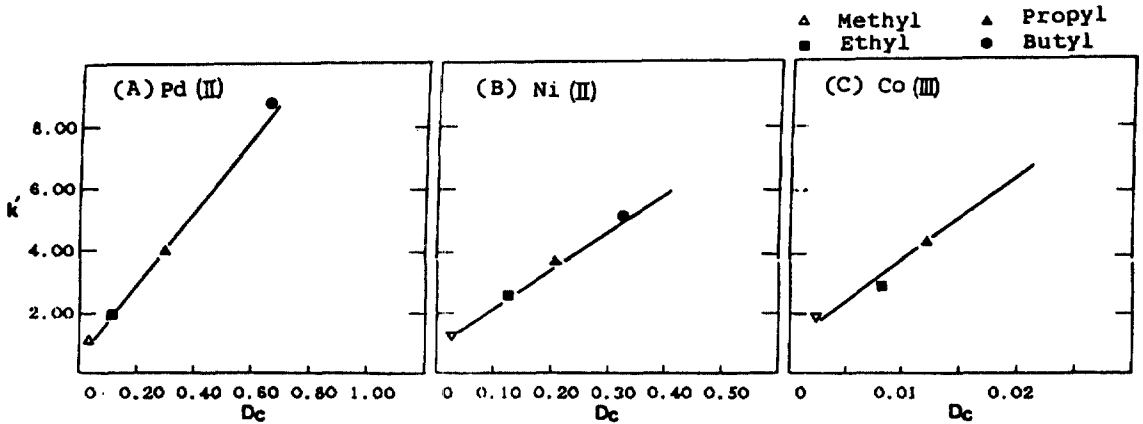


Figure 11. Dependence of Capacity Factor(k') of Metal-N-Alkylisonitrosoacetylacetonimine Chelates on their Distribution ratio(D_c) for Extraction from Aqueous Acetonitrile into n-Pentadecane.

한편, 각 금속 킬레이트에 있어서 리간드의 alkyl 치환체에 따르는 용리 순서를 보면(Figure 2~4) methyl>ethyl>propyl>butyl 순으로(Co의 경우 butyl 제외). 이들에 대한 k' 및 D_c 값의 크기 순서와 잘 일치하고 있다(Table 2). 이것은 리간드에 치환된 alkyl 기의 크기, 즉 탄소의 수가 증가할수록 무극성 정도가 커짐으로써 이동상보다는 정지상과의 상호작용이 큰 결과라고 생각된다. 아울러 이같은 용리순서의 결과는 앞에서 확인된 바 있는 금속 킬레이트의 용리거동이 소용매성 메카니즘에 의한 것이라는 사실을 입증할 수 있었다.

인용문헌

- C. Borte, F. Cacaе and R. Cozzani, *Anal. Lett.*, **9**, 825 (1976).
- P. C. Uden, D. M. Parees and F. H. Walters, *Anal. Lett.*, **8**, 795(1975).
- A. Berthod, M. Kolosky, J. L. Rocca and O. Vittori, *Analysis*, **7**, 395(1979).
- R. M. Smith and L. E. Yonkey, *Analyst*, **107**, 744(1982).
- E. B. Edward-Inatimi and J. A. Dalzied, *Anal. Proc.* (London), **17**, 40(1979).
- A. M. Bond and G. G. Wallace, *Anal. Chem.*, **54**, 1706 (1982).
- R. M. Cassidy, S. Elchuk and J. O. McHugh, *Anal. Chem.*, **54**, 727(1982).
- S. Ichinoki and M. Yamazaki, *Bunseki Kagaku*, **31E**, 319(1984)
- A. M. Bond and G. G. Wallace, *J. Liq. Chromatogr.*, **6**, 1799(1983).
- F. Vtacíl, V. Hamplova, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **50**, 2221(1985)
- I. W. Kim, S. H. Kang, J. H. Lim, K. S. Park, *J. Kor. Soc. Anal. Sci.*, **2**, 61(1988).
- I. W. Kim, D. W. Lee, *J. Kor. Soc. Anal. Sci.*, **1**, 19 (1988).
- L. Wolff, P. Bock, G. Lorantz, and P. Trappe, *Ann.*, **352**, 139(1902).
- S. H. Kim, D. S. Oh, and M. H. Lee, *J. Kor. Chem. Soc.*, **24**, No. 2, 121(1980).
- R. L. Snyder and J. J. Kirkland, "Introduction to Modern Liquid Chromatography", 2nd. Ed. p256, Wiley, New York(1979).
- A. Hulanicki, *Talanta*, **14**, 1371(1967).
- J. Narkiewicz, M. Jaroniec, M. Borowko and A. Patrykiew, *J. Chromatogr.*, **157**, 1(1978).
- W. R. Melander, B. K. Chen and C. Horvath, *J. Chromatogr.*, **185**, 99(1979).
- P. Jandera, H. Colin and G. Guiochon, *Anal. Chem.*, **54**, 435(1982).