

## 초임계 유체 크로마토그래피에서 이동상에 Modifier를 첨가시키는 새로운 방법과 첨가된 Modifier(H<sub>2</sub>O) 양의 측정방법

朱度源·裴東震\*

강원대학교 자연과학대학 화학과  
(1993. 2. 5 접수)

## Addition and Measurement of Modifier(Water) in Carbon Dioxide Mobile Phase for Supercritical Fluid Chromatography

Doweon Ju and Dongjin Pyo\*

Department of Chemistry, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea  
(Received February 5, 1993)

**요 약.** 초임계 유체 크로마토그래피(Supercritical Fluid Chromatography, SFC)는 종래의 크로마토그래피 방법으로 분석하기 어려운 물질을 분석해 내는 기술로써 발전이 되어왔다. 그러나, SFC에서 이동상으로 많이 사용되고 있는 초임계 CO<sub>2</sub>는 용매로써 특성이 *n*-hexane과 매우 비슷하여 극성이 큰 시료들을 용출(elution)시키기가 어렵다. 이러한 점을 해결하기 위하여 초임계 CO<sub>2</sub>에 극성을 지닌 물질 즉, 변형제(modifier)를 섞어서 이동상으로 사용할 수 있다. 본 연구에서는 초임계 CO<sub>2</sub>에 변형제를 첨가시키는 새로운 방법을 개발하였고, 변형제로써 초임계 CO<sub>2</sub>에 첨가된 수분(H<sub>2</sub>O)의 양을 perfluorosulfonate ionomer(PFSI) film을 이용해 만든 amperometric microsensor로써 측정하였다. 이와같은 방법을 사용함으로써 포화 column보다 상당히 긴 시간동안 일정하게 수분을 첨가할 수 있었고, 실제로 이 방법을 사용하여 순수한 CO<sub>2</sub> 이동상만으로는 분리하기 어려운 몇 가지 살균제와 살충제에 적용한 결과 좋은 크로마토그램을 얻었다.

**ABSTRACT.** Supercritical Fluid Chromatography(SFC) has become a technique for solving problems that are difficult by other chromatographic methods. However, the most widely used fluid, is no more polar than hexane. Polar samples which are difficult to be analyzed with pure supercritical CO<sub>2</sub> because of their high polarity can be separated by adding polar modifiers to supercritical CO<sub>2</sub>. In this paper, a new method for monitoring the mobile phase composition in modified supercritical fluid chromatography was developed. The amount of water dissolved in supercritical CO<sub>2</sub> was measured by amperometric microsensor which is made of thin film of perfluorosulfonate ionomer (PFSI). The amount of water dissolved in supercritical CO<sub>2</sub> stayed constant for a much longer time than with a saturator column. With this new mixing device, we could do good separations for insecticides and fungicides which are difficult to separate with pure CO<sub>2</sub>.

### 서 론

초임계 유체가 크로마토그래피의 이동상으로써 사용된 예가 Klesper, Corwin, Turner에 의해 처음으로 보고<sup>1</sup>되었던 1962년 이후에 많은 변화가 거

듭되어 왔다. 특히, 최근 몇 년 사이에 그 기술이 급성장하면서 초임계 유체 크로마토그래피(Supercritical Fluid Chromatography, SFC)는 종래의 크로마토그래피 방법으로는 분석하기 힘든 물질을 분

석하는 방법으로써 많은 사람들의 관심을 끌어들였다.

SFC의 이동상으로 쓰이는 초임계 유체의 밀도는 GC에서 이동상으로 사용하는 기체보다 약 200~500 배 정도 크기 때문에 GC로는 분리하기 어려운 물질 즉, 분자량이 큰 물질이나 열에 약한 물질을 분리할 수 있는 요인이 된다. 그러나, SFC의 이동상으로 많이 쓰이는 초임계 유체들은 상대적으로 비극성인 경우가 많다. 초임계 이동상으로 가장 많이 쓰이고 있는 CO<sub>2</sub>의 경우, 아주 높은 압력에서도 대표적인 비극성 용매인 헥산보다도 극성이 적다<sup>2</sup>. 분리를 잘 하기 위해서는 용질의 극성이 이동상과 정지상 사이에 있어야 하는데, 이동상인 초임계 CO<sub>2</sub>의 경우 극성이 매우 적어 여러가지 극성을 띤 시료나 이들을 포함하는 혼합물을 분리하는데 어려움이 따른다. 실제 시료의 경우 여러가지 화합물이 복합체로 존재하는 경우가 대부분이며 비극성 화합물로만 이루어진 시료는 거의 없다. 따라서 SFC를 일반적으로 분리 기술로써 발전시키기 위해서는 비극성인 CO<sub>2</sub>보다 훨씬 더 극성을 띠는 이동상이 필요하다. 이와같은 필요성 때문에 NH<sub>3</sub><sup>3</sup>와 같은 극성을 띠는 이동상을 사용하기도 하지만 더 좋은 방법은 비극성인 초임계 CO<sub>2</sub>에다 극성 유기용매(물, 메탄올, formic acid 등) 즉, 변형제를 섞어서 사용하는 방법이다. 초임계 이동상에 용해되는 용질의 용해도는 이동상에 첨가되는 변형제에 의해 큰 영향을 받는다. 변형제의 사용은 Jentoft와 Gouw<sup>4</sup> 그리고 Novotony<sup>3</sup>에 의해 보고되었다. Novotony는 n-pentane을 이동상으로 사용하고 이에 0.1%의 isopropanol을 첨가시켰을 때 polynuclear aromatic hydrocarbons의 K값이 20~25% 감소한다고 보고하였다. 이러한 현상의 원인은 초임계 이동상에 변형제를 첨가시켜주면 이동상의 극성이 변하게 되며 또한 변형제는 column 충전제의 비활성화(Deactivation)를 유도하기 때문이다.

Capillary SFC에서는 대부분의 경우 순수한 CO<sub>2</sub>를 사용하는데 이는 검출기를 FID(Flame Ionization Detector)로 사용하기 때문이다. 실제 formic acid와 물(H<sub>2</sub>O)을 제외한 대부분의 변형제를 사용하는 경우 이들이 FID의 signal에 영향을 주므로 사용하기가 어렵다<sup>5</sup>. Packed column SFC에서는 극성 성분을 분리할 때 변형제의 사용은 필수적이며<sup>6</sup>, 변형제를

섞음으로써 이동상의 용매강도를 증가시키는 이러한 방법들은 널리 쓰이고 있다. 여러 문헌들<sup>6-8</sup>에서는 capillary column SFC와 packed column SFC에 변형제를 첨가시켜 주었을 때, 이것이 봉우리 모양(peak shape), 선택성(selectivity), 머무른 시간(retention time) 등에 미치는 영향에 대해 보고하였다.

초임계 유체에 변형제를 첨가시키는 가장 간단하고 효과적인 방법은 변형제로 포화된 실리카 column을 사용하는 것이다<sup>9,10</sup>. 즉, 펌프와 주입기(injector) 사이에 변형제로 포화된 실리카 column을 설치함으로써, 초임계 유체가 이 column을 통과할 때 변형제가 초임계 유체에 녹아 들어가게 만드는 것이다. 그러나, 이 방법에서는 변형제를 함유하는 실리카 column의 수용능력에 한계가 있기 때문에 이동상에 첨가되는 변형제의 양에도 한계가 있다는 단점이 있다. 따라서, 초임계 유체에 첨가되는 변형제의 양을 정확히 측정하고 조절(monitring)하는 것이 필요하다.

본 논문에서는 초임계 유체에 변형제를 첨가시키는 새로운 방법을 개발하였고, 일정량의 변형제(물)가 어느 정도 지속적으로 첨가되는지를 알아보기 위해, perfluorosulfonate ionomer(PFSI) film을 이용해 sensor(amperometric microsensor)를 만들어 사용하였다. 이 sensor를 이용해 초임계 CO<sub>2</sub>에 변형제로써 첨가된 물(수분)의 양을 시간의 함수로써 측정하였다.

## 실 험

실험에 사용한 기기는 CCS(Computer Chemical System) Model 5000 SFC와 Lee Scientific Model 600 SFC이며, column은 Nucleosil diol packed column(100 mm×2 mm)을 사용하였다. 이 장치에는 C14W loop injector(Valco)와 FID가 장착되어 있다. 이동상으로는 고순도(Scott 회사, 99.999%)의 초임계 유체 CO<sub>2</sub>를 사용하였으며 물(H<sub>2</sub>O)을 변형제로써 사용하였다.

초임계 CO<sub>2</sub>에 물을 첨가시켜주기 위하여 본 실험에서는 μ-Porasil column(250 mm×4.6 mm)을 사용했는데, 이 column은 Waters사 제품의 normal phase HPLC용 column으로서 작용기는 -OH이고,

실험실에서 사용 후 폐기한 column을 재활용하였다.

Lee Scientific Model 600 syringe pump를 이용해  $\mu$ -Porasil column을 물로 포화시켰고, 이렇게 물로 포화된  $\mu$ -Porasil column은 물을 공급하는 공급원으로 사용된다.

$\mu$ -Porasil column 대신에 초임계  $\text{CO}_2$ 에 변형제를 첨가시킬 수 있는 새로운 장치(mixing device)도 개발(Fig. 1)하여 사용했는데, 내부에 이온 크로마토

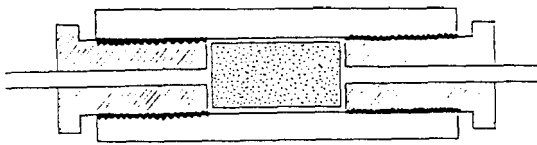


Fig. 1. Mixing device.

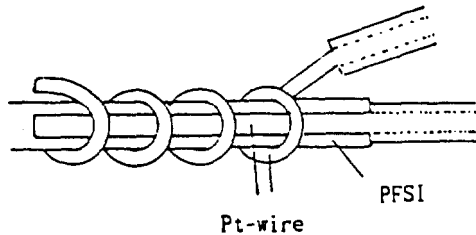


Fig. 2. Modifier sensor.

그래피용 filter(Teflon material,  $40 \times 8$  mm,  $2 \mu$  porosity, Alltech, Feerfield, USA)를 사용한 것이 특징이다.

이동상인 초임계  $\text{CO}_2$ 가  $\mu$ -Porasil column 또는 mixing device를 통과했을 때 얼마만큼의 수분이 첨가되었는지를 알아보기 위해 일정시간 간격으로 수분의 양을 측정하였는데, 이 측정을 위해 고분자막 즉, perfluorosulfonate ionomer(PFSI) film<sup>11</sup>을 이용하였다. Pt-wire( $80 \text{ mm} \times 0.6 \text{ mm}$ )에 PFSI film을 입힌 후, 또 하나의 Pt-wire로 촘촘하게 감아 sensor를 만들고 이것을 플라스틱 튜브속에 설치하였다. Fig. 2에 본 실험에서 사용한 sensor의 단면도를 나타내었다. 양쪽 전극(Pt-wires) 사이의 전압 차이를 측정하기 위해 일정한 전류( $0.1 \mu\text{A}$ )를 공급해 주었고, sensor의 출력을 기록하기 위해 strip chart recorder (Knauer, Germany)를 사용하였다.

건조 공기와 시료 기체(sample gas)를 번갈아 sensor로 보내기 위해 12 V DC 전원 장치로 작동하는 solenoid valve를 사용했으며, 이때 12 V DC 전원 장치는 programmable process controller(ChronTol, Model CD-4)에 의해 프로그램된 시간에 따라 개폐(on-off)가 조절된다. 건조공기를 만들기 위해, 실내

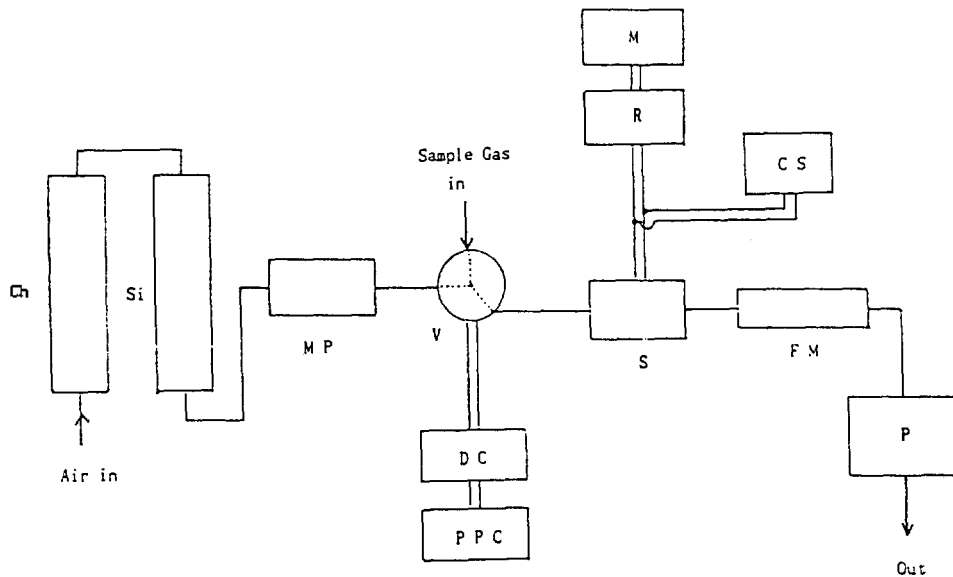


Fig. 3. An arrangement of water content measuring device: P, pump; V, solenoid valve; S, sensor; FM, flow meter; MP, magnesium perchlorate; R, recorder; M, multimeter; DC, 12 volt power supply; PPC, programmable process controller; Ch, Si, charcoal, silica gel; CS, current source.

공기를 charcoal과 실리카 겔을 거쳐서(상대습도: 약 5%), Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>를 통과(상대습도: 0%) 시켰다.

초임계 CO<sub>2</sub>에 첨가된 수분의 양을 측정하기 위한 장치의 전체적인 배열을 Fig. 3에 나타내었다.

**결과 및 고찰**

앞에서 언급했듯이 SFC의 이동상으로 가장 많이 사용하고 있는 초임계 CO<sub>2</sub>는 극성이 큰 용질을 용출시키기가 어렵기 때문에 이러한 점을 해결하기 위해 물이나 알코올을 그리고 formic acid 같이 극성이면 물질을 초임계 CO<sub>2</sub>에 섞어서 이동상으로 사용하게 된다. 그런데, 물이나 formic acid와 같은 물질을 변형제로써 사용할 경우 이들이 펌프속에 남아있게 되어 펌프 부식의 원인이 되고, 메탄올의 경우 이것이 펌프속에 깊숙히 침투해 있다가 다음 분석시 천천히 흘러나오게 되어 분석 평형에 도달하는 시간을 길게 만드는 요인이 된다. 또한, formic acid나 메탄올과 같이 몸에 해로운 변형제가 기체 상태로 실험실 내부에 확산되어 실험실을 오염시키기도 한다. 이러한 점들을 해결할 수 있는 방법은 초임계 CO<sub>2</sub>에 변형제를 첨가시킬 때 포화 column을 쓰는 것이다<sup>9,10,12</sup>.

첫번째 실험에서 우리는 Engelhardt의 장치<sup>9</sup>와 유사한 방법으로 μ-Porasil column<sup>13,14</sup>에 변형제로써 물을 포화시킨 후, 이것을 포화 column으로 사용하였다. 이와같은 방법을 사용하면, 펌프내에서는 순수한 CO<sub>2</sub>에 압력을 가해 초임계 유체 상태로 만들고 펌프 바깥에서 극성 변형제(물)가 첨가되므로 펌프 내부가 변형제로 오염되지 않는다. 펌프에서 나온 초임계 CO<sub>2</sub>는 물로 포화된 μ-Porasil column을 통과하게 되고, 이때 μ-Porasil column 내부의 -OH기에 수소결합으로 붙어있던 물이 초임계 CO<sub>2</sub>에 녹아 들어가게 된다. 결국, 비극성인 초임계 CO<sub>2</sub>가 극성 용매인 물을 함유함으로써 극성인 성질을 띄게 된다. 따라서, μ-Porasil column을 통과한 후의 초임계 CO<sub>2</sub>는 극성이 다른 새로운 이동상으로 변하게 되고, 이와같이 만들어진 새로운 이동상을 사용하면 극성시료들을 분리할 수 있게 된다.

실제로 μ-Porasil column을 사용하여 만든 새로운 이동상(초임계 CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O)으로 몇 가지의 살충제와 살균제의 혼합물을 분리해 보았는데, 예상했던 대로 좋은 크로마토그램을 얻을 수 있었다. Fig. 4와 5에

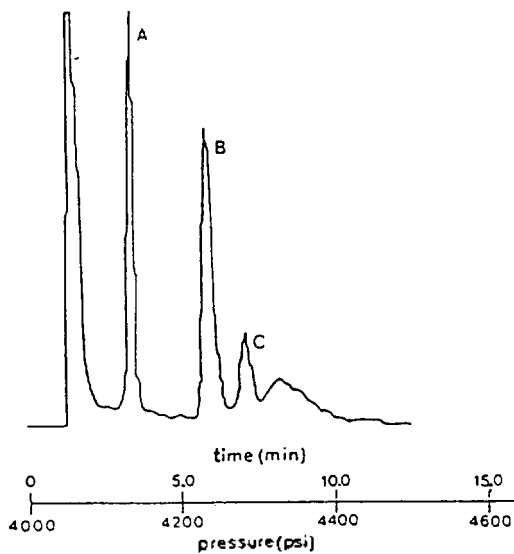


Fig. 4. The chromatogram of a mixture of insecticides and fungicides. Peaks, A: Thiolix, B: Kitazine, C: Captan.

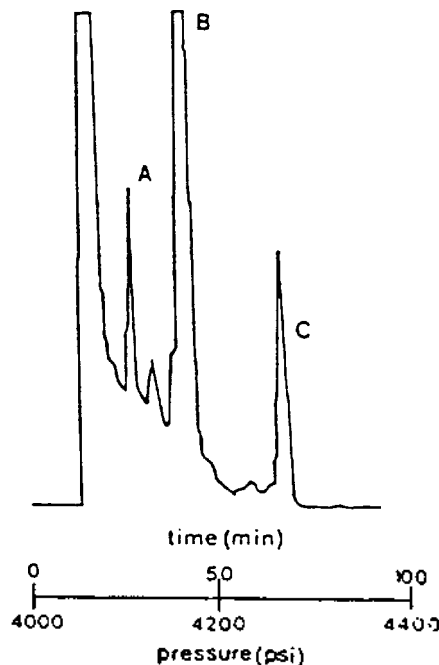


Fig. 5. The chromatogram of a mixture of insecticides and fungicides. Peaks, A: Hinosan, B: Parathion, C: DDVP.

Table 1. The structures of peaks in the chromatograms

| Chromatogram | Peaks | Commercial name        | Chemical name  | Structure |
|--------------|-------|------------------------|--|-----------|
| Fig. 4       | A     | Thiolix(Insecticide)   | 1,4,5,6,7,7-Hexachloro-5-norbornene-2,3-dimethanol sulfite |           |
|              | B     | Kitazine(Fungicide)    | S-benzyl-0,0-diisopropyl phosphorothioate                  |           |
|              | C     | Captan(Fungicide)      | N-(trichloromethylthio) cyclohex-4-ene-1,2-dicarb-oximide  |           |
| Fig. 5       | A     | Hinosan(Fungicide)     | O-Ethyl-S,S-diphenyl dithio phosphate                      |           |
|              | B     | Parathion(Insecticide) | O,O-Diethyl-O-4-nitro-phenylphosphorothioate               |           |
|              | C     | DDCP(Insecticide)      | 2,2-Dichlorovinyl dimethyl phosphate                       |           |

이를 나타내었다. 이동상으로써 초임계 CO<sub>2</sub>만을 사용해서 위의 살충제와 살균제를 분리했을 때는 분리가 잘 되지 않았고, 아주 넓은 봉우리(peak)들이 약 25분 정도에서 관찰되었다.

결국, 초임계 CO<sub>2</sub>에 약간의 물을 첨가해 줌으로써 머무른 시간(retention time)이 감소하였고 봉우리(peak)의 모양도 크게 개선되었는데, 이와같은 현상은 Engelhardt<sup>9</sup>, Schwarts *et al.*<sup>10</sup>, Greibrokk 등<sup>7</sup>에 의해서 보고된 결과와 잘 일치한다. 하지만, 포화 column을 사용함에 있어 발생하는 중요한 문제점을 주목할 필요가 있다. 그 문제점은 초임계 CO<sub>2</sub>에 첨가되는 변형제의 양이 시간이 경과함에 따라 변함으로써 실험의 재현성이 떨어진다는 것이다. 즉, 같은 실험을 여러번 반복했을 때, 초임계 CO<sub>2</sub>에 첨가되는 물의 양이 시간에 따라 변하기 때문에 같은 크로마토그램을 얻기가 매우 어려웠다. 따라서, 우리는 초임계 CO<sub>2</sub> 이동상에 첨가된 수분의 양이 어느 정도인지 그리고 얼마동안이나 일정한 양이 지속되는지를 알아보기 위해, 시간의 함수로써 그 양을

측정하려 시도하였다.

수분을 측정하는 화학적 방법 중에 가장 널리 알려지고 쓰이는 방법은 Karl Fischer 반응을 이용한 방법이다. 하지만, 이 방법으로 초임계 CO<sub>2</sub>에 첨가된 수분을 측정하려 했을 때, 감도(sensitivity)가 충분치 않았으며, 기체시료를 다루는데 어려움이 따르기 때문에 재현성 있는 실험결과를 얻기가 어려웠다. 따라서 본 연구에서는 기체시료 중에 포함되어 있는 수분에 민감하고 빠르게 반응하는 sensor를 고안하게 되었다.

초임계 CO<sub>2</sub>에 첨가된 수분의 양을 측정하기 위해서, 수분에 대해 친화력이 큰 고분자막 즉, perfluorosulfonate ionomer(PFSI) film을 이용하여 sensor를 제작하였다. 두 전극을 PFSI film을 사이에 두고 밀착하도록 만든 후, 이를 주위 환경에 노출시키면 주위 환경에 있는 수분이 고분자 막에 흡착되고, 흡착된 수분은 고분자막 속으로 분배된다. 두 전극에 일정한 전류를 가해주면 고분자막 속으로 분배된 수분은 전기적으로 분해되는데, 이때 양 전극

사이의 전압 차이를 측정함으로써 sensor 주위 환경에 있는 수분의 양을 측정할 수가 있다. 전극으로는 Pt-wire를 사용했고, 하나의 Pt-wire에 PFSI film을 입힌 후 또 하나의 Pt-wire로 촘촘하게 감아 sensor를 만들었다. 그 단면도를 Fig. 2에 나타내었다. 두 개의 유리관(100 cm×3.5 cm)에 각각 charcoal과 silica gel을, 플라스틱 튜브(13 cm×3 cm)에 magnesium perchlorate(Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)를 채운 후 이 속으로 실내공기를 차례로 통과시켜 건조공기를 만들고, 이 건조공기를 주입했을 때 sensor의 감응(response)을 기준점(0% 습도)으로 삼았다. 시료기체(수분이 첨가된 CO<sub>2</sub>)를 sensor에 주입하기 위해 three-way solenoid valve(Radio shack, USA)를 사용했는데, 이 valve는 12 V DC로 작동하는 것으로 programmable process controller(ChronTron, Model CD-4)에 프로그램을 입력하여 개폐(on-off)를 조절하였다. Sensor를 플라스틱 튜브 속에 설치하고 두 Pt-wire에 0.1 μA의 일정한 전류를 공급한 후, 두 단자를 recorder에 연결시켜 전압차이를 측정하였는데, 수분측정을 위한 장치의 전체적인 배열은 Fig. 3에 나타냈다.

수분으로 포화된 공기(100% 상대습도)를 만들기 위해 Flek-Sampler(NS 光研, JAPAN)에 공기를 채운 후 과량의 물을 넣어 이것이 일정 온도에서 평형 상태에 도달할 때까지 방치하였다. 이렇게 수분으로 포화된 공기를 solenoid valve를 통해 일정시간 간격으로 주입한 결과 sensor에 닿고 흐른 수분의 양과 두 전극 사이의 전압차 간에 좋은 상관관계를 나타냈다. Fig. 6에 이것을 도시하였다. 이와같이 수분에 민감하게 감응하는 sensor를 이용해 미지 기체

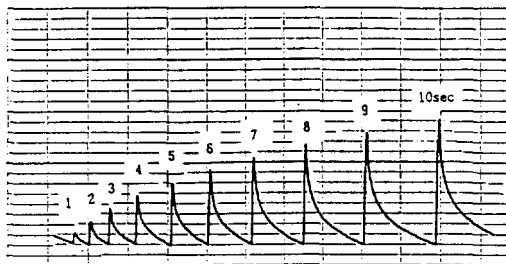


Fig. 6. Relative peak height at different time intervals for air saturated with water (flow rate: 0.5 l/min, temperature: 20°C, y axis scale: 200 mV/cm).

시료 중에 포함된 수분의 양을 측정하기 위해서는 표준곡선(standard curve)이 필요했다. 18.8, 37.1, 47.2, 58.3, 70.4, 100%의 일정한 상대습도(Relative humidity)를 갖는 여섯 가지의 표준 기체시료를 만들어 10, 15, 20, 25°C에서 각각 10초간 sensor에 노출시켰을 때의 전압 차이를 측정해 이를 Fig. 7에 도시하였다. 수분 함량을 측정할 때 3번씩 측정하여 그 평균값을 이용했는데 표준편차는 아주 작은 값을 나타냈다. 일정한 상대습도를 갖는 표준기체시료는 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 용액의 농도를 조절하여 만들 수 있었다<sup>15</sup>. 순수한 CO<sub>2</sub>는 sensor에 감응을 하지 않았기 때문에 Fig. 7의 표준 곡선을 이용하여 초임계 CO<sub>2</sub>에 첨가된 수분의 양을 측정할 수 있었다.

Fig. 8은 초임계 CO<sub>2</sub>가 물로 포화된 μ-Porasil column을 통과한 후에, 초임계 CO<sub>2</sub>에 첨가된 수분의 양을 시간의 함수로써 나타낸 것이다. Fig. 8에서 초임계 CO<sub>2</sub>에 첨가된 수분은 약 35분까지 비교적 일정하게 유지되다가 그 이후에서는 시간이 경과함에 따라 감소함을 볼 수 있다. 이것은 μ-Porasil column의 정지상인 -OH기에 결합될 수 있는 수분의 양이 한정되어 있기 때문이다. 즉, 초임계 CO<sub>2</sub>가 μ-Porasil column을 통과할 때 이 column 내부에 있는 수분을 빼앗아 가게 되므로 시간이 경과함에 따라

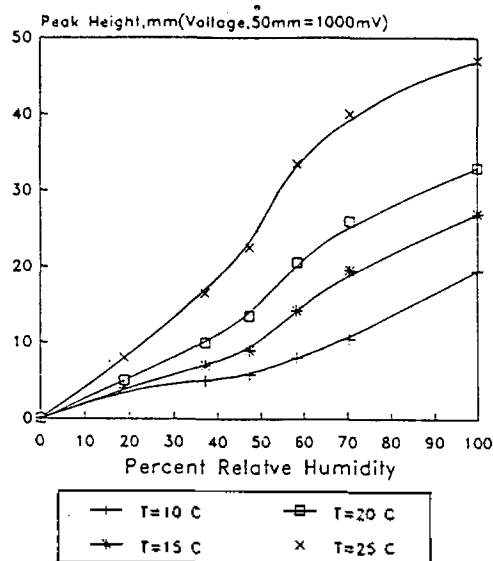


Fig. 7. Sensor response with various relative humidity levels (18.8% RH, 37.1% RH, 47.2% RH, 58.3% RH, 70.4% RH, 100% RH).

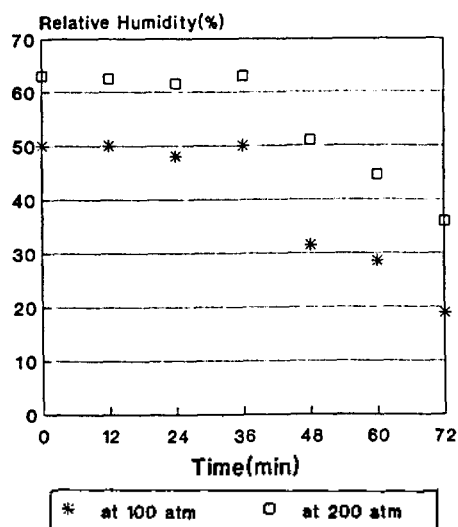


Fig. 8. Measurements of the water content in supercritical CO<sub>2</sub> as a function of time ( $\mu$ -Porasil column).

초임계 유체에 첨가되는 수분의 양이 줄어들게 되는 것이다. 따라서, 포화 column을 사용하여 초임계 CO<sub>2</sub>에 변형제를 첨가시킬 때에는 일정시간이 경과했을 때 포화 column을 다시 변형제로 재포화시켜야 한다는 점을 유의해야 한다.  $\mu$ -Porasil column의 경우 재현성 있는 실험 결과를 얻기 위해서는 약 35분마다 물로 다시 포화시켜야 한다는 결론을 얻게 되었다. 이러한 단점을 극복하기 위해서는 변형제를 섞는 새로운 device의 개발이 절실히 요구되었다.

우리의 두번째 실험에서  $\mu$ -Porasil column 대신에 수많은 구멍(pore)을 가진 filter를 이용해 수분을 첨가시키는 방법을 개발하였다. 이 장치의 단면도를 Fig. 1에 나타내었다. 포화 column과 같은 위치 즉, 펌프와 주입기(injector) 사이에 이 장치를 연결하여 펌프에서 나온 초임계 CO<sub>2</sub>가 물로 포화된 filter를 통과할 때 수분이 첨가되도록 만들었다. Fig. 9는 이 장치(mixing device)를 통과한 후에 초임계 CO<sub>2</sub>에 첨가된 수분의 양을 시간의 함수로써 도시한 것이다. Fig. 9에서 보듯이 초임계 CO<sub>2</sub>에 첨가된 수분은 약 90분 정도까지 일정하게 지속되다가 그 이후에서는 시간이 지남에 따라 감소하였다.

이러한 mixing device를 이용하여 수분을 첨가시키는 방법도 또한 90분마다 다시 수분으로 포화시켜야 한다는 문제가 여전히 남아있다. 하지만, 이

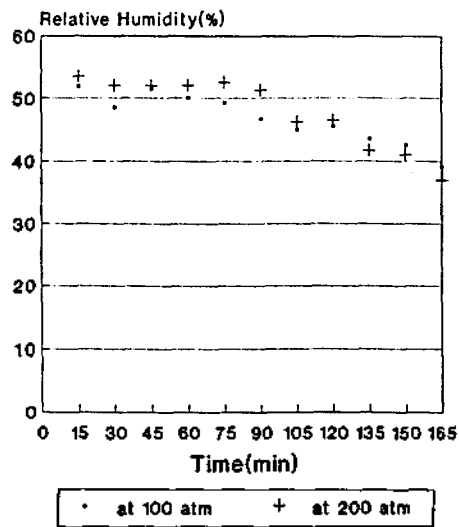


Fig. 9. Measurements of the water content in supercritical CO<sub>2</sub> as a function of time (mixing device).

방법을 이용하면  $\mu$ -Porasil column을 사용하는 것(약 35분)보다 상당히 긴 시간동안 일정하게 수분이 첨가된다. 따라서, 초임계 CO<sub>2</sub>에 수분을 첨가시켜 만든 새로운 이동상을 여러가지 다양한 극성 시료들의 분리에 적용할 수 있는 가능성이 커졌다고 할 수 있다.

현재 우리 실험실에서는 보다 오랜 시간동안 일정하게 변형제를 공급해 줄 수 있으며, 변형제를 보다 쉽고 간편하게 포화시킬 수 있는 mixing device를 개발 중에 있다. 또한, 현재 변형제로써 많이 이용되고 있는 메탄올의 첨가에 대해서도 실험을 행하고 있다.

#### 인 용 문 헌

1. E. Klesper, A. H. Corwin, and D. A. Yurner, *J. Org. Chem.*, **27**, 700 (1962).
2. C. R. Yonker, S. L. Frye, D. R. Lalkwarí, and R. D. Smith, *J. Phys. Chem.*, **90**, 3022 (1986).
3. M. Novotny, W. Bertsch, and A. Zlatkis, *J. Chromatogr.*, **61**, 17 (1971).
4. R. E. Jentoft and T. H. Gouw, *J. Chromat. Sci.*, **8**, 138 (1970).
5. B. W. Wright and R. D. Smith, *J. Chromatogr.*, **355**, 367 (1986).
6. S. Schmidt, L. G. Blomberg, and E. R. Campbell,

- Chromatographia*, **25**, 775 (1988).
7. A. L. Blilie and T. Greibrokk, *Anal. Chem.*, **57**, 2239 (1985).
  8. C. R. Yonker and R. D. Smith, *J. Chromatogr.*, **361**, 25 (1986).
  9. H. Engelhardt, A. Gross, R. Mertens, and M. Petersen, *J. Chromatogr.*, **477**, 169 (1989).
  10. H. E. Schwartz, P. J. Barthel, S. E. Moring, T. L. Yates, and H. H. Lauer, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **330**, 204 (1988).
  11. H. Huang and P. K. Dasgupta, *Anal. Chem.*, **62**, 1935 (1990).
  12. B. L. Karger, R. C. Castells, P. A. Sewell, and A. Hartkopf, *J. Phys. Chem.*, **75**, 3870 (1971).
  13. D. J. Pyo and H. Hwang, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **13**, 110 (1992).
  14. D. J. Pyo and D. W. Ju, *The Analyst*, **118**, 253 (1993).
  15. R. C. Weast(Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 70th edn., CRC press, Boca Raton, FL, p. E-43 (1989).