

Optimization of fractionation efficiency (*FE*) and throughput (*TP*) in a large scale splitter less full-feed depletion SPLITT fractionation (Large scale FFD-SF)

Chul Hun Eum^{1, *}, Ahrahm Noh², Jaeyeong Choi², Yeongsuk Yoo²,
Woon Jung Kim², and Seungho Lee^{2, *}

¹Geochemical Analysis Center, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 34132, Korea

²Department of Chemistry, Hannam University, Daejeon 34054, Korea

(Received December 4, 2015; Revised December 11, 2015; Accepted December 15, 2015)

대용량 splitter less full-feed depletion SPLITT 분획법 (Large scale FFD-SF)에서의 분획효율(*FE*) 및 시료처리량(*TP*)의 최적화

음철현^{1, *} · 노아람² · 최재영² · 유영석² · 김운중² · 이승호^{2, *}

¹한국지질자원연구원 지질자원분석센터, ²한남대학교 화학과
(2015. 12. 4. 접수, 2015. 12. 11. 수정, 2015. 12. 15. 승인)

Abstract: Split-flow thin cell fractionation (SPLITT fractionation, SF) is a particle separation technique that allows continuous (and thus a preparative scale) separation into two subpopulations based on the particle size or the density. In SF, there are two basic performance parameters. One is the throughput (*TP*), which was defined as the amount of sample that can be processed in a unit time period. Another is the fractionation efficiency (*FE*), which was defined as the number % of particles that have the size predicted by theory. Full-feed depletion mode (FFD-SF) have only one inlet for the sample feed, and the channel is equipped with a flow stream splitter only at the outlet in SF mode. In conventional FFD-mode, it was difficult to extend channel due to splitter in channel. So, we use large scale splitter-less FFD-SF to increase *TP* from increase channel scale. In this study, a FFD-SF channel was developed for a large-scale fractionation, which has no flow stream splitters ('splitter less'), and then was tested for optimum *TP* and *FE* by varying the sample concentration and the flow rates at the inlet and outlet of the channel. Polyurethane (PU) latex beads having two different size distribution (about 3~7 μm , and about 2~30 μm) were used for the test. The sample concentration was varied from 0.2 to 0.8% (wt/vol). The channel flow rate was varied from 70, 100, 120 and 160 mL/min. The fractionated particles were monitored by optical microscopy (OM). The sample recovery was determined by collecting the particles

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-868-3675 Fax : +82-(0)42-868-3393

E-mail : cheum@kigam.re.kr

Phone : +82-(0)42-629-8822 Fax : +82-(0)42-629-8811

E-mail : slee@hnu.kr

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

on a 0.1 μm membrane filter. Accumulation of relatively large micron sized particles in channel could be prevented by feeding carrier liquid. It was found that, in order to achieve effective *TP*, the concentration of sample should be at higher than 0.4%.

요약: Split-flow thin cell fractionation (SPLITT fractionation, SF)은 밀도와 입자 크기에 따라 입자성 물질이나 거대분자를 연속적으로 분리 및 분획하는 기술이다. SF 모드 중 full-feed depletion mode (FFD)는 오직 한 개의 주입구를 가지고 있으며, outlet에만 flow stream splitter가 존재한다. SPLITT은 두 가지의 중요 인자가 있다. 하나는 시간에 따라 통과되는 시료의 양 (throughput, *TP*)과 또 다른 하나는 이론에 의해 예측된 크기를 가지는 입자들의 수 퍼센트로 정의하는 분획효율 (fractionation efficiency, *FE*)이다. 기존 FFD 모드에서는 splitter가 outlet에 존재하여, 채널 규모를 확장시키는 데 제한이 있어 시료 처리량의 한계가 있다. 따라서 splitter를 제거하고 채널규모를 증가하여 시료 처리량을 대폭 증가시킬 수 있는 대규모 중력장 FFD-SF 채널을 사용하였다. 따라서 이 논문에서는 대용량 중력장 FFD-SF의 *TP*와 *FE* 최적화를 위하여 시료농도와 유속변화로 실험을 진행하였다. 이 실험에서는 두 개의 다른 입자 분포 (3~7 μm , 2~30 μm)를 가지는 Polyurethane (PU) latex beads가 사용되었다. 시료의 농도는 0.2~0.8% (wt/vol)을 사용하였으며, 채널의 유속은 70~160 mL/min을 사용하였다. 분획된 입자는 광학 현미경으로 확인하여 직접 크기 관찰을 하였으며 시료 회수율 (recovery)은 수집된 입자를 0.1 μm 멤브레인 필터로 거른 후 무게측정으로 실험하였다. 본 연구를 통해 fraction-*a*의 분획효율 (*FE*)은 이론에 따라 정확히 맞춰준다면 언젠가 좋은 수치를 얻을 수 있다는 것이 확인되었고, 시료의 입자크기가 커서 채널에 쌓일 경우, 시료 회수율을 높이기 위해서는 이동상을 더 흘려주는 방법을 사용하면 효과적인 것을 확인하였다. 또한 효율적인 *TP*로 실험을 진행하기 위해서는 최소한 0.4% 농도는 사용해야 효율적인 분획이 이뤄진다는 것을 확인하였다.

Key words: SPLITT, Throughput, Fractionation efficiency, Sample recovery, Separation

서론

Split-flow thin cell fractionation (SPLITT fractionation, SF)은 마이크론 크기의 입자성 물질, 거대분자를 원하는 특정 크기에 따라 연속적으로 분획할 수 있는 유용한 기술이다.¹⁻³

SF에서는 얇은 리본 모양의 채널에서 외부장과 흐름의 영향으로 분리가 이루어진다.¹⁻³ 분리조건은 유속의 변화로 간단하게 조절할 수 있으며, 채널의 두께는 0.5 mm 이하로 내부 부피의 조절이 가능하여 비교적

빠르고 지속적인 분리가 가능하고, 높은 시료처리량 (Throughput, *TP*)과 분획효율 (Fractionation efficiency, *FE*)을 가진다. 또한 시료가 직접적인 압력을 받지 않아 손상되지 않는다는 특징을 가진다. 이러한 특징에 따라, 현재 SF는 마이크론 크기의 구형 입자,⁴ 단백질,⁵⁻⁷ 녹말,⁸ 세포,⁹⁻¹¹ 실리카,¹² 전도성 입자,¹³ 그리고 환경 입자¹⁴⁻¹⁸ 등등 다양한 물질의 분리에 응용되고 있다.

SF의 작동방법에는 두 가지 모드가 있다.¹⁹ 두 가지 SF 모드의 채널 모식도와 분리과정은 Fig. 1에서 보여 주고 있다.²⁰

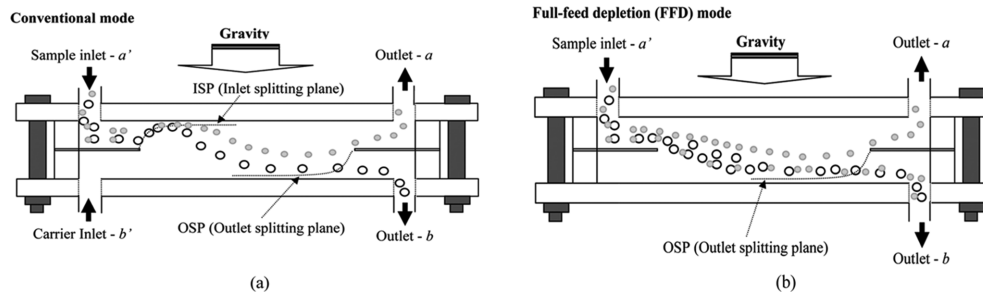


Fig. 1. Schematic view and separation process of SF channel: (a) Conventional mode, (b) Full-feed depletion (FFD) mode.

Fig. 1(a)에 나타난 conventional 모드는 채널에 각각 두 개의 inlet과 outlet을 가지며, inlet-*a*'은 시료를 주입하는 입구이며, inlet-*b*'은 이동상을 주입하는 입구이다. 또한 채널 내부에는 두 개의 흐름분할기 (flow stream splitter)가 존재한다. 분리공정은 분산된 상태의 시료가 채널을 통과하는 동안 외부장의 영향을 받아 inlet과 outlet에 각각 존재하는 흐름분할기 (flow stream splitter)에 생성된 inlet splitting plane (ISP)와 outlet splitting plane (OSP) 사이의 운반 영역을 통과하게 되며, 이 때 침강계수가 낮은 입자들은 OSP를 통과하지 못하고 outlet-*a*로, 침강계수가 높은 입자들은 OSP를 통과하여 outlet-*b*로 빠져 나오게 된다. Fig. 1(b)에서 보이는 전액 공급 모드 (full-feed depletion mode, FFD)의 특징은 일반적인 모드 (conventional mode)와 다르게 이동상을 주입하는 inlet-*b*'은 사용하지 않고 시료를 주입하기 위한 inlet-*a*' 만을 사용한다는 것이다.²¹ 시료는 inlet-*a*'으로 주입되므로, $V(b)$ 가 존재하지 않아 ISP가 형성되지 않는다. 따라서 ISP와 upper wall 사이에 생성되는 시료 주입 층이 일반적인 모드보다 두껍게 형성 되기 때문에, 분리가 감소하는 단점이 있다. 하지만 FFD 모드는 별도의 이동상 주입이 없으므로 분리가 되는 동안 분석물의 희석이 방지되어 낮은 농도로 존재하는 환경 입자와 콜로이드 물질의 분리에 상당히 유용하다.²² 또한 FFD모드는 inlet의 흐름분할기가 필요하지 않아 outlet의 흐름분할기 하나만을 사용하므로 채널 크기가 증가하여 시료처리량을 증가시킬 수 있다. 하지만 outlet splitter의 존재로 인하여 어느 정도 제한된다. 따라서 시료처리량을 더욱 증가시키기 위해 흐름분할기를 제거하여 채널 크기를 확장함으로써, 대용량 중력장 FFD-SF 채널을 개

발하였으며 모식도는 Fig. 2에 나타내었다. 기존 FFD 모드와는 달리, outlet의 흐름분할기를 없애고 middle block와 bottom block을 사용하여 채널 크기와 시료처리량에 변화를 주었다. 이는 기존 FFD 모드 채널 규격은 길이 20 cm, 폭 4 cm 그리고 두께는 약 400 μm 이며, 채널에 주입하는 유속이 1~5 mL/min이었지만, 대용량 채널 규격은 길이 50 cm, 폭 10 cm 그리고 두께는 900~1100 μm 이며, 주입하는 유속이 최소 70 mL/min이다. 채널 규격이 증가하면서 주입할 수 있는 유속이 크게 증가하였기 때문에 기존 채널보다 더 많은 시료처리량을 기대할 수 있다. 기존 연구에서는 대용량 중력장 FFD-SF 채널에서의 시료처리량에 따른 분획효율 (Fractionation efficiency, FE)의 변화를 연구하였고, 마이크로 크기의 polyurethane (PU) latex bead를 이용하여 채널 두께와 유속의 변화에 따른 분획효율을 결정하고 전체적인 경향성을 확인하였다.²³⁻²⁵

본 연구에서는 대용량 FFD-SF의 중요한자인 TP와 FE를 최적화하여 마이크로 크기의 입자를 가장 효율적으로 분획하는 것이 목적이다. 그에 따라 대용량 FFD-SF 채널의 유속과 시료의 농도에 변화를 주어 가장 효율적인 TP를 찾고, TP의 변화에 따라 FE를 측정하여 최적화 실험을 진행했다.

2. 이 론

SF에서 cut-off diameter (d_c)는 원하는 크기를 기준으로 입자들이 분획이 이뤄지게 하는 입자직경이다. 이론적으로 outlet-*a*에서는 d_c 보다 크기가 작은 입자가, outlet-*b*에서는 d_c 보다 크기가 큰 입자들이 나오게 된다. FFD 모드에서의 d_c 는 식 (1)로 결정할 수 있다.³

$$d_c = \sqrt{\frac{18\eta}{bLG\Delta\rho}(V(a')-V(b))} \quad (1)$$

식 (1)에서 $\Delta\rho$ 는 입자와 이동상 용액의 밀도 차, η 는 이동상 용액의 점도, b 와 L 은 채널의 폭과 길이, G 는 중력, $V(a')$ 와 $V(b)$ 는 각각 inlet-*a*와 outlet-*b*에서의 유속이다. d_c 와 $V(a')$ 를 선택하면, 식 (1)을 이용하여 $V(a')$ 와 $V(b)$ 를 구할 수 있다.

FE는 fraction-*a*와 *b*에서 측정된 입자의 양의 백분율이며, 식 (2)와 (3)으로 정의한다.

$$FE (\%) \text{ for SF fraction-}a = \frac{\text{Number of particles smaller than } d_c \text{ among measured particles}}{\text{Total number of measured particles}} \times 100 \quad (2)$$

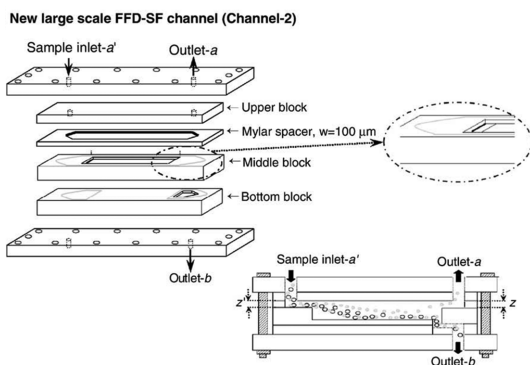


Fig. 2. SF channel assemblies, Schematic view and separation process of the new large scale splitter-less FFD-SF channel.

$$FE (\%) \text{ for SF fraction-b} = \frac{\text{Number of particles larger than } d_c \text{ among measured particles}}{\text{Total number of measured particles}} \times 100 \quad (3)$$

시료 회수율 (sample recovery)은 주입한 시료의 양과 분획된 시료의 양의 백분율로서, 식 (4)와 같이 정의된다.

$$\text{Sample recovery } (\%) = \frac{\text{Particle mass in collected fraction}}{\text{Total particle mass in sample}} \times 100 \quad (4)$$

3. 실험

3.1. 시료 및 준비과정

시료는 입자 크기가 3~8와 2~30 μm 범위 (PU Latex-1, PU Latex-2)를 가지고, 밀도가 1.14 g/mL인

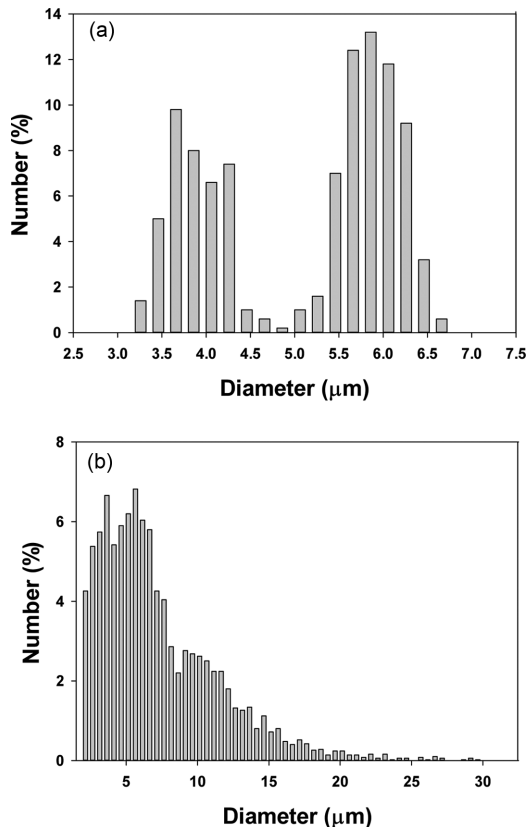


Fig. 3. Particle size distribution measured by optical microscopy (OM): (a) PU Latex-1 (3~8 μm), (b) PU Latex-2 (2~30 μm).

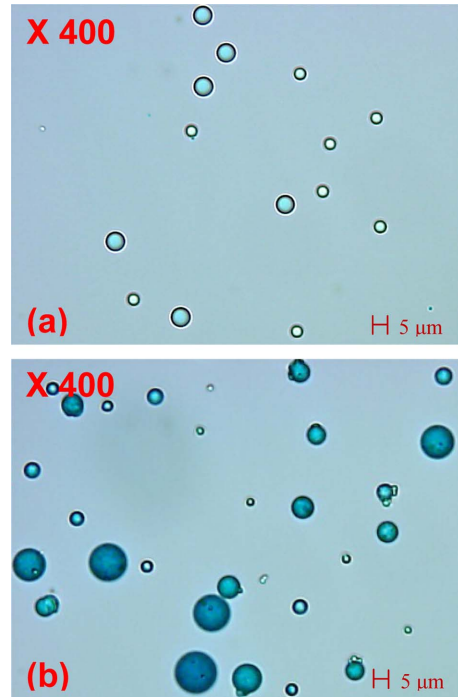


Fig. 4. Optical microscopy (OM) images: (a) PU Latex-1 (b) PU Latex-2.

PU latex beads (CMX-600FCY, DMX-400CY(W), Soken, Japan)를 사용하였다(Fig. 3 and 4). 이동상은 시료의 응집을 방지하고 박테리아의 생성을 억제하기 위하여 0.1% FL-70 (Fisher Scientific, Fair Lawn, NJ, USA)와 0.02% sodium azide (NaN_3 , Sigma-aldrich, St. Louis, USA)를 첨가한 증류수를 사용하였다. 유속에 따른 TP를 증가시킨 실험에는 4 L 이동상 용액에 2 g PU beads를 분산하여 0.2% (wt/vol)로 실험하였으며, 농도에 따른 TP의 변화를 확인하는 실험에서는 4 L의 이동상 용액에 2~8 g의 PU beads를 분산하여 0.2~0.8% (wt/vol) 농도로 실험하였다.

3.2. 대용량 중력장 SF 시스템 (Large scale splitter-less GSF System)

대용량 중력장 SF 시스템은 Fig. 2에서와 같이 두 개의 PlexiglasTM으로 된 block 사이에 끼워진 upper block, mylar spacer, middle block 그리고 bottom block으로 이루어져 있다. 채널의 길이는 50 cm이고, 폭은 10 cm이며, 채널두께는 100 μm mylar spacer와 1000 μm middle block을 사용하였다. Inlet-a'에 분산된 시료를 주입하기 위하여 peristaltic pump (Masterflex,

Barnant Company, USA)를 사용하였다.

3.3. 분획 조건 (Fractionation condition)

이번 연구의 목적인 분획효율 (FE)과 시료처리량 (TP)의 최적화를 위하여 기존의 연구²³의 분획조건에서 농도를 10배 증가시키고 d_c 를 5 μm 로 하여 분획을 진행하였다. 그리고 그 조건에서 유속의 증가에 따른 시료 처리량 증가 (2.1, 3, 3.6 그리고 4.8 g/hr)를 통하여 높은 FE이 유지되는지 측정하였다. 또한 fraction-b의 분획효율을 증가시키기 위하여 입자크기분포가 더 넓은 PU입자를 사용하고, d_c 를 10 μm 로 하여 실험을 3회 반복하여 진행했다. 사용한 시료의 광학 현미경 분포표와 이미지는 Fig. 3, 4에 나타내었다.

3.4. 광학 현미경 (Optical Microscope)

입자의 크기를 확인하기 위하여 광학 현미경 (BX51TF, Olympus, Japan)을 사용하여 PU bead 1000개를 측정하였다. Image InsideTM (Focus, Korea) 프로그램 사용하여, 입자의 크기를 측정 (400배율)하여 분획효율을 계산하였다.

3.5. 시료 회수율 (Sample recovery)

수집된 입자를 0.1 μm 멤브레인 필터 (Cellulose Nitrate, WhatmanTM, Germany)로 여과한 뒤 오븐 (JEIO TECH, Daejeon, Korea)에서 건조 후 무게측정으로 식 (4)를 이용하여 회수율을 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. PU Latex-1

기존연구²³의 조건에서 시료의 농도만 증가시킨 뒤, 유속의 조절로 TP에 변화를 준 결과를 Fig. 5에서 보여주고 있다. 그 결과 시료의 농도를 증가시켜도 이론

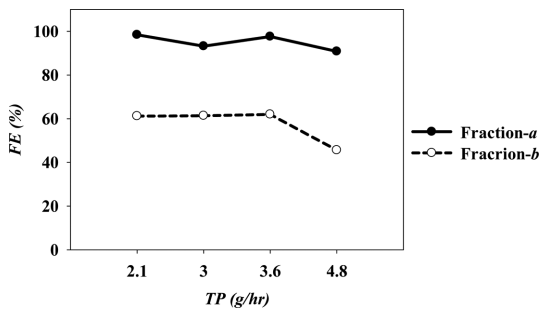


Fig. 5. Fractionation efficiency (FE) of PU Latex-1 in large scale FFD-SF fractions.

Table 1. Particle mass and sample recovery in large scale FFD-SF fractions: PU Latex-1

TP (g/hr)	Particle mass (g)			Recovery (%)
	Fraction-a	Fraction-b	Total	
3.6	0.010	1.730	1.740	86.5
4.8	0.005	1.780	1.785	89.3

에 따라 조건을 정확하게 맞춰 장비를 사용한다면 fraction-a의 FE는 큰 영향을 받지 않는 것으로 판단되었다. 하지만 fraction-b의 FE는 기존 연구와 유사한 50%의 낮은 수치를 얻게 되었다. 이와 같이 fraction-b의 FE가 낮게 측정되는 이유는 실험 유속조건상 $V(a)$ 가 $V(b)$ 보다 매우 느리기 때문에 fraction-a로 분획되는 양이 적기 때문이라고 예상된다. 따라서 시료 회수율을 측정하여 $V(a)$, $V(b)$ 와 각 fraction-a의 양이 관계가 있는지 확인하였다. Table 1에서 fraction-a, b의 PU latex beads의 무게를 비교해보면 예상대로 유속이 낮은 fraction-a에서 수집되는 시료의 양이 fraction-b에서 수집되는 양보다 적은 것을 확인할 수 있었다. 따라서 fraction-a의 수집되는 양을 증가시키기 위하여 $V(a)$ 의 증가 방법을 고려해 보았을 때, 식 (1)에 의하여 $\Delta\rho$ 가 커질수록 $V(a)$ 가 증가한다는 것을 확인하였다. 하지만 이동상을 사용할 때 많은 양을 사용하기 때문에 물보다 낮은 밀도의 이동상 (에탄올, 메탄올 등)을 사용하기에는 비용적인 제약이 따랐다. 따라서 같은 조건에서 d_c 만 증가하면 $V(a)$ 가 증가한다는 것을 이용하여, $V(a)$ 의 증가에 따라 fraction-a의 양이 증가하는지 확인하기로 했다. 따라서 d_c 를 증가시킨 조건에서의 실험을 위하여 더 넓은 크기 분포를 가진 PU Latex-2로 실험을 진행했다.

4.2. PU Latex-2

Fig. 6은 PU-Latex 2의 TP의 변화에 따른 FE를 보여주고 있다. FE를 측정했을 때 d_c 를 변경하더라도 fraction-a의 FE는 여전히 90% 이상의 높은 수치를 나타냈지만 fraction-b의 FE는 증가하지 않고 오히려 감소했다. 따라서 원인을 찾기 위하여 시료 회수율을 측정하고 비교하였다. Table 1과 2를 보면 fraction-a의 입자 무게를 비교했을 때 $V(a)$ 의 증가에 따라 시료의 무게가 2배 이상 증가한 것을 확인할 수 있었으며, 이를 통하여 $V(a)$ 를 증가시킨다면 fraction-a의 입자 무게도 증가한다는 것을 확인했다. 하지만 Table 2의 전체 시료 회수율이 43~70%로 낮았으며, fraction-b에

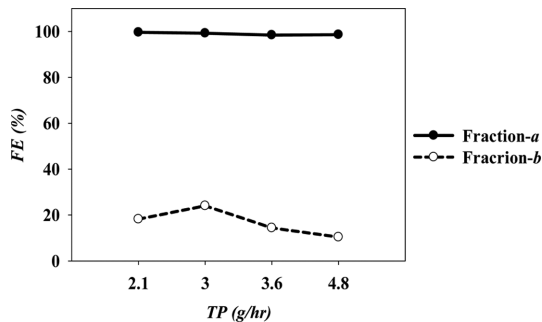


Fig. 6. Fractionation efficiency (FE) of PU Latex-2 in large scale FFD-SF fractions.

Table 2. Particle mass and sample recovery in large scale FFD-SF fractions: PU Latex-2

TP (g/hr)	Particle mass (g)			Recovery (%)
	Fraction-a	Fraction-b	Total	
2.1	0.072	0.792	0.864	43.2
3.0	0.060	1.340	1.400	70.0
3.6	0.024	1.527	1.551	77.6
0.48	0.006	0.152	0.158	79.0

서 시료 회수율은 PU Latex-1보다 더 낮은 것을 보여주고 있다. PU latex-1에서 크기분포만 변경되었는데 이러한 결과가 얻어진 것을 보아, 시료 회수율이 감소한 이유는 입자크기와 관련이 있다고 판단되며, 유속은 PU latex-1와 같이 9.6 L/hr로 정하고 농도를 줄여 TP를 낮춘 조건에서도 실험하였으며, 이를 Table 2에 나타내었다. TP (g/hr) 0.48에서도 79.0%로 낮은 전체 시료 회수율을 나타낸다. 그러므로 농도문제가 아닌, 큰 입자크기를 가진 시료들이 채널 내에서 누적되어 나오지 못한 것이 낮은 시료 회수율의 원인이라고 예상된다.

따라서 기존 실험방법에서 시료가 포함되지 않은 이동상을 추가로 더 주입하여 채널 내에 남아있는 입자도 나오도록 유도하는 방식으로 수정하여 TP를 4.8 g/hr로 설정하고 실험을 진행하였으며, 그 결과를

Table 3. Particle mass and sample recovery of the modified method (TP = 9.6 L/hr, 4.8 g/hr)

	Particle mass (g)			Recovery (%)
	Fraction-a	Fraction-b	Total	
1 st	0.034	1.923	1.957	97.9
2 nd	0.055	1.910	1.965	98.2
3 rd	0.041	1.930	1.971	98.6
Ave.	0.043(±0.011)	1.921(±0.010)	1.964(±0.007)	98.2(±0.36)

Table 3에서 보여주고 있다.

Table 3을 보면 시료 회수율이 97% 이상으로 증가하였다. 또한 시료의 입자크기가 커서 채널 내에 누적된 것인지 확인하기 위해 이동상을 추가로 더 흘리지 않는 기본의 방법에서 장비를 세워 채널에 경사를 주어 시료 회수율을 측정했을 때, 시료가 100% 가까이 회수 되는 것을 확인했다. 따라서 PU Latex-2시료의 fraction-b의 분획량이 낮은 이유는 큰 입자가 채널 내에 누적되었기 때문이라고 판단된다.

TP를 증가시키기 위해 $V(a)$ 을 증가시켜도 fraction-a의 시료 무게는 증가하지 않아, 시료의 농도를 통하여 TP를 증가시켜 실험을 진행했다. 또한 지금까지 사용한 d_c (10 μm)는 시료분포의 중간 값에 비해 약간 높은 수치로 사용되었다고 판단되어 d_c 를 7 μm 로 변경하여 진행하였다.

Fig. 7은 시료의 농도 변화에 따른 fraction-a로부터 얻은 입자 무게의 변화를 나타낸 것이다. 그 결과 시료의 농도를 증가시켜 TP를 높일 경우 fraction-a의 분획량이 증가하다가 0.4%부터 0.022~0.029 g으로 유지되었다. 따라서 이 장비를 통해 실험을 진행 할 경우 시료 농도를 최소한 0.4%로 만들어야 효율적인 분획이 이뤄진다고 판단된다.

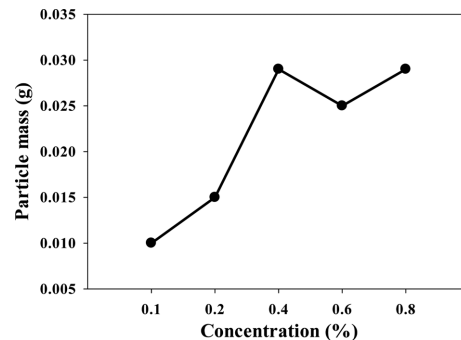


Fig. 7. Particle mass of fraction-a according to variation of sample concentration: $V(a)$ - 160 mL/min

5. 결 론

본 연구를 통하여 fraction- α 의 최적의 분획효율 (FE)은 이론에 따라 정확히 맞춰준다면 항상 90% 이상의 좋은 수치를 얻을 수 있다는 것이 확인되었고, 시료가 채널에 누적 될 경우, 시료 회수율을 높이기 위해서는 이동상을 더 흘려주는 방법을 사용하면 효과적인 것을 확인하였다. 또한 효율적인 TP로 실험을 진행하기 위해서는 최소한 0.4%의 농도를 사용해야만 fraction- α 가 0.022 g 이상으로 얻어지는 효율적인 분획이 이뤄진다.

앞으로 대용량 FFD-SF가 더욱 효율적으로 발전하기 위해서는 outlet- b 와 inlet- a 를 연결하여 20회 이상 순환하여 시료를 분획하는 경우, 이동상을 추가로 더 흘려주어도 채널에 쌓인 시료가 빠져 나오지 못하는 현상을 해결해야 하며, 이러한 현상을 해결하기 위한 방법으로 채널의 구조를 수정하는 방법을 제안한다. 또한 최적화된 대용량 FFD-SF를 활용하여 실제 환경 시료를 분획하는 것을 제안한다.

감사의 글

The authors acknowledge the support provided by the National Research Foundation (NRF) of Korea.

References

1. J. C. Giddings, *Sep. Sci. Technol.*, **20**(9-10), 749-768 (1985).
2. J. C. Giddings, *Sep. Sci. Technol.*, **27**(11), 1489-1504 (1992).
3. S. R. Springston, M. N. Myers and J. Calvin Giddings, *Anal. Chem.*, **59**(2), 344-350 (1987).
4. Y. Gao, M. N. Myers, B. N. Barman and J. Calvin Giddings, *Part. Sci. Technol.*, **9**(3-4), 105-118 (1991).
5. S. Levin, M. N. Myers and J. C. Giddings, *Sep. Sci. Technol.*, **24**(14), 1245-1259 (1989).
6. P. S. Williams, S. Levin, T. Lenczycki and J. C. Giddings, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**(9), 2172-2181 (1992).
7. C. B. Fuh and J. C. Giddings, *Sep. Sci. Technol.*, **32**(18), 2945-2967 (1997).
8. C. B. Fuh, M. N. Myers and J. C. Giddings, *Anal. Chem.*, **64**(24), 3125-3132 (1992).
9. S. Levin and J. C. Giddings, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **50**(1), 43-56(1991).
10. J. Zhang, P. S. William, M. N. Myers and J. C. Giddings, *Sep. Sci. Technol.*, **29**(18), 2493-2522 (1994).
11. C. B. Fuh, E. M. Trujillo and J. C. Giddings, *Sep. Sci. Technol.*, **30**(20), 3861-3876 (1995).
12. Y. Jiang, A. Kummerow and M. Hansen, *J. Microcolumn Sep.*, **9**(4), 261-273 (1997).
13. Y. Jiang, M. E. Miller, M. E. Hansen, M. N. Myers and P. S. Williams, *J. Magn. Magn. Mater.*, **194**(1), 53-61 (1999).
14. R. G. Keil, E. Tsamakakis, C. B. Fuh, J. C. Giddings and J. I. Hedges, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**(2), 879-893 (1994).
15. C. Contado, F. Dondi, R. Beckett and J. C. Giddings, *Anal. Chim. Acta*, **345**(1-3), 99-110 (1997).
16. F. Dondi, C. Contado, G. Blo and S. García Martin, *Chromatographia*, **48**(9-10), 643-654 (1998).
17. M. H. Moon, D. Kang, H. Lim, J. E. Oh and Y. S. Chang, *Environ. Sci. Technol.*, **36**(20), 4416-4423 (2002).
18. M. H. Moon, S. G. Yang, J. Y. Lee and S. Lee, *Anal. Bioanal. Chem.*, **381**(6), 1299-1304 (2005).
19. C. B. Fuh, M. N. Myers and J. C. Giddings, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**(2), 355-362 (1994).
20. S. Lee, T. W. Lee, S. K. Cho, S. T. Kim, D. Y. Kang, H. Kwen, S. K. Lee and C. H. Eum, *Microchem. J.*, **95**(1), 11-19 (2010).
21. C. Contado and F. Dondi, *J. Sep. Sci.*, **26**(5), 351-362 (2003).
22. A. De Momi and J. R. Lead, *Sci. Total Environ.*, **405**(1-3), 317-323 (2008).
23. Y. Yoo, J. Choi, W. J. Kim, C. H. Eum, E. C. Jung and S. Lee, *Anal. Sci. Technol.*, **27**(1), 34-40 (2014).
24. H. J. Choi, W. J. Kim, C. H. Eum and S. Lee, *Anal. Sci. Technol.*, **26**(1), 34-41 (2013).
25. S. Lee, J. Y. Lee, T. W. Lee, E. C. Jung and S. K. Cho, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **32**(12), 4291-4296 (2011).