

환경 오염물질의 정량법 개발과 거동에 관한 연구 (I) : 미셀 역상 액체 크로마토그래피에서 페놀과 벤젠 일치환체들의 용리거동

이대운[†] · 방은정 · 조병연

연세대학교 화학과

(1992. 11. 27 접수)

A Study on the Development of Analytical Methods and Behaviors of Environmental Pollutants (I) : Elution Behavior of Monosubstituted Phenols and Benzenes by Micellar Reversed-Phase Liquid Chromatography

Dai Woon Lee[†], Eun Jung Bang, Byung Yun Cho

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

(Received Nov. 27, 1992)

요약 : 음이온 계면활성제인 sodium dodecyl sulfate(SDS)를 이동상으로 한 미셀 액체 크로마토그래피(micellar liquid chromatography : MLC)에서, 시료로 22종의 페놀과 벤젠 일치환체들을 선택하여 이 시료들의 용리거동을 조사하여 MLC계에서의 소수성 효과를 알아 보았다. MLC에서의 머무름과 미셀 농도간의 상관관계를 통해 시료들이 미셀-물간, 변형된 정지상-물 사이에서 분배될 때의 분배계수를 구하였고, 또 이를 이용하여 물-미셀간의 전이 자유 에너지를 구하였다. 이러한 MLC에서 얻은 소수성 파라미터들은 옥탄올-물계와 연관시켜 본 결과 좋은 상관관계를 보였다. 따라서 이 두 계에서 시료의 소수성이 머무름에 중요한 영향을 미침을 알 수 있었다. 한편, MLC를 이용하면 quantitative structure activity relationships(QSAR)에서의 소수성 정량 연구에 적용이 가능하다. 또한 알킬 치환체들에서 탄소 수의 증가에 따른 머무름 관계를 통하여 소수성의 선택성을 알아 보았고, 유기 변형제로 n-프로판올을 첨가하였을 때에도 마찬가지로 MLC계에서의 소수성 파라미터와 옥탄올-물계 사이에 상관관계가 있음을 알았다.

ABSTRACT : The purpose of this study is to investigate the elution behavior of monosubstituted phenols and benzenes in micellar liquid chromatographic system, C₁₈ column-anionic surfactant, sodium dodecyl sulfate(SDS). The partition coefficients between the micellar pseudophase-water and modified stationary phase-water are calculated by the relationship between solute retention and micellar mobile phase(SDS) composition. The free energy of transfer of solute from water to micelle is also calculated from these values. There is a direct correlation between the hydrophobicity parameters in MLC and corresponding partition data for 1-octanol-water, which indicates that the hydrophobicity of molecules plays an important role in the partition for both systems and that quantitative structure activity relationships(QSAR) are available from studies on micellar partition. The other purpose of this study is to investigate methylene selectivity of alkyl homologous

series through correlation between retention and the number of carbons. The correlation between hydrophobicity parameters in MLC and 1-octanol-water partition data was also observed when n-propanol was as a modifier in the mobile phase.

Key Words : micellar chromatography, elution behavior

1. 서 론

수질 오염 물질 중에서 페놀 및 벤젠 유도체들은 그 수가 많고 각 화학종마다 독성이나 거동이 다르기 때문에 각각의 화학종을 별도로 분리-분석할 필요가 있다. 현재 이러한 목적으로 가장 많이 활용되고 있는 방법은 액체 크로마토그래피이다. 그 중 탄화수소가 결합된 정지상을 사용한 역상 액체 크로마토그래피(RPLC)는 HPLC 방법 중에서도 가장 널리 이용되며, 최근에는 유기물 분석과 그 머무름 메커니즘에 대하여 많은 연구가 진행되어 왔다.¹ 이러한 RPLC의 머무름은 주로 이동상과 시료간의 상호작용에 의해 지배되며, 따라서 이동상의 종류 또는 단순히 이동상의 조성을 변화시켜 용매 강도를 조절하거나 변형제를 첨가하여 크로마토그래피계의 선택성을 바꾸어 줄 수 있다.² 이때 변형제로는 유기 용매나 계면활성제 등을 첨가할 수 있는데, 계면활성제를 첨가할 경우에는 임계 미셀 농도(CMC) 이하의 계면활성제를 사용하는 이온쌍 크로마토그래피(IPC)와 CMC 이상의 계면활성제를 이용하는 미셀 액체 크로마토그래피(MLC)로 구분된다.³ 본 연구에서는 음이온 계면활성제인 SDS를 이용한 MLC에서 페놀과 벤젠 일치환체들의 용리거동에 대하여 알아 보고자 하였다.

이 MLC법은 1980년에 Armstrong과 Henry가 RPLC의 선택적인 이동상으로써 CMC 이상의 계면활성제 사용을 제안한 후,⁴ 친수성과 소수성 화합물을 동시에 정량할 수 있고 비용이 적게 들며 용매의 독성 및 인화성이 없다는 장점으로 많이 이용되어 왔다.⁵ 이러한 MLC라는 새로운 분석법을 이용하여 여러 가지 화합물들을 분석하는 연구가 발표되었으며, 특히 뉴클레오티드나 염기 등 생물학적 시료의 분석을 위해서 빠른 기율기 용리의 가능성^{6,7}, 추출 과정을 거치지 않는 혈청이나 혈장 시료의 직접적인 주입⁸, 새로운 검출기의 개발^{9,10} 등 많은 연구가 진행되었다. 본 연구실에서는 이미 MLC를 이용하여 푸린 및 피리미딘 염기와 뉴

클리오티드들의 용리거동을 조사하고, 혈청 속의 hypoxanthine의 분리와 정량에 관해 연구한 바 있다.¹¹

Pra Mauro와 Saini들은 페놀 치환체들의 분배계수와 옥탄올-물 분배계수를 연결지어 두 계에서의 소수성 효과를 알아 보았으며, 각 치환체가 미셀에서 몰로 전이될 때의 자유 에너지값을 구하여 각 치환기에 따른 영향을 조사하였다.¹²⁻¹⁴ 그리고 Khaledi와 Breyer들은 MLC에서 여러 벤젠 치환체들의 머무름 및 분배계수를 소수성 파라미터인 옥탄올-물 분배계수와 연결시켜 머무름 예측을 위해 제안된 quantitative structure activity relationships(QSAR) 연구에서 소수성의 정량이 가능함을 보여 주었다.^{15,16}

본 연구에서는 MLC에서 소수성 작용만을 고려하여, 페놀과 벤젠 일치환체들의 SDS 농도 변화에 따른 용리거동을 조사함으로써 각 상에서의 분배계수와 전이 자유 에너지값을 구하여 각 치환기에 따른 효과를 알아 보았다. 또한 유기 변형제로 n-프로판올을 첨가하였을 때의 영향도 함께 알아 보았다. 그리고 알킬 치환체에서 탄소 수 증가에 따른 머무름의 변화나 전이 자유 에너지의 관계를 조사하여 methylene기의 선택성을 알아 보았고, 페놀 치환체와 벤젠 치환체들을 비교함으로써 페놀 치환체의 -OH기에 의한 효과를 알아 보았다.

2. 실험

2.1. 측정 기기 및 실험 기구

본 연구에서 사용한 기기는 영인과학(주) 제품의 Liquid Chromatograph으로써 펌프는 910형 Solvent Delivery Module, 검출기는 710형 Absorbance Detector, 시료 주입기는 Rheodyne 7125형 injector를 사용하였다. Data는 IMI사 제품인 Chromatochart-PC software를 이용하여 처리하였고, 초음파 진동기는 Smithkline사 제품의 Branson Ultrasonic Cleaner를 사용하였다. 시료 및 용매 거름 기구는 Millipore 제품

Table 1. Correlations between $1/k'$ and $[M_m]$, and various partition coefficients

Compound	Slope	Intercept	r^a	P_{sw}	P_{nw}	$\log P_{ow}^b$
phenol	2.66	0.185	0.999	10.11	56.31	1.51
<i>p</i> -cresol	2.18	0.055	0.999	33.98	153.46	2.03
<i>p</i> -ethylphenol	1.89	0.018	0.999	103.85	404.85	2.56
<i>p</i> - <i>n</i> -propylphenol	1.59	0.002	0.999	934.58	3058.69	3.09
<i>p</i> - <i>i</i> -propylphenol	1.72	0.003	0.999	623.05	2206.12	3.09
<i>p</i> - <i>n</i> -butylphenol	1.40	-0.003	0.999	-	-	3.62
<i>p</i> - <i>t</i> -butylphenol	1.54	0.000	0.999	-	-	3.58
<i>p</i> -chlorophenol	2.03	0.021	0.999	89.01	372.81	2.27
<i>p</i> -bromophenol	1.95	0.012	0.999	155.76	626.06	2.49
<i>p</i> -iodophenol	1.83	0.004	0.999	467.29	1760.62	2.78
<i>p</i> -nitrophenol	3.02	0.088	0.999	21.23	133.00	1.91 ^c
benzene	1.19	0.048	1.000	38.93	96.35	2.13
toluene	1.06	0.012	0.999	155.76	340.73	2.61
ethylbenzene	0.96	0.001	0.999	1869.16	3693.31	3.13
<i>n</i> -propylbenzene	0.93	-0.009	0.998	-	-	3.66
<i>i</i> -propylbenzene	0.97	-0.010	0.999	-	-	3.66
<i>n</i> -butylbenzene	0.82	-0.008	0.996	-	-	4.18
<i>t</i> -butylbenzene	0.94	-0.013	0.998	-	-	4.14
chlorobenzene	1.05	0.009	0.999	207.68	449.73	2.81
bromobenzene	1.02	0.006	0.999	311.53	654.85	3.03
iodobenzene	1.01	0.002	0.999	934.58	1943.31	3.32
nitrobenzene	1.10	0.044	0.998	42.49	97.15	1.86 ^c

^a correlation coefficients

^b calculated by Rekker' s method (ref. 18)

^c measured by Fujita and Hansch (ref. 19)

을, 주사기는 Rheodyne 제품의 microsyringe를 사용하였다. 시료 검출 파장은 254nm, 감도는 0.01 AUFS, 이동상의 유속은 1.0ml/min으로 고정하였으며, 실험 온도는 상온을 유지하였다.

2. 2. 시료, 이동상 및 정지상

본 연구에서는 22종의 페놀과 벤젠 치환체들을 사용하였다(Table 1). 이들은 모두 1급 또는 특급 시약으로 단순 증류 및 재결정하여 사용하였다. 시료 용액은 각각의 흡광도를 고려하여 0.1M SDS 용액에 녹여 약 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ M로 조제하였고, 여기에 메탄올을 가해 조성이 부피로 약 2%가 되도록 하였다. 또한 시료 거름 기구를 사용하여 크기가 $0.5\mu\text{m}$ 이상인 입자를 제거한 후 시료 주입용 microsyringe로 $10 \sim 15\mu\text{l}$ 씩 주입하였다.

이동상은 주어진 농도의 SDS를 순수한 물에 녹인 것을 사용하였고, 순수한 물은 Milli-Q Water System을 통해 얻었으며, SDS는 Bio-Rad사의 전기영동급(electrophoresis-grade) 제품을 그대로 사용하였다. SDS를 녹인 각 농도에서의 용액의 pH 범위는 6.7~5.4이므로 시료의 해리를 방지하여 시료의 소수성 작용만을 고려할 수 있었다. 이동상은 $0.45\mu\text{m}$ 수용성 Millipore 거름종이를 통과시켜 거른 후, 초음파 진동기로 약 20분간 진동시켜 이동상 속에 녹아 있는 기포를 제거한 후 사용하였다.

정지상으로는 Waters Associates사 제품인 μ -Bondapak C₁₈ 컬럼(30cm×3.9mm I.D.)을 사용하였으며, 그 입자의 크기는 $10\mu\text{m}$ 이다.

2. 3. 실험법

이동상의 조성을 달리하면서 등용매 용리법을 이용하여 시료의 용리거동을 살펴 보았다. 용량인자(k')는 시료의 머무름을 나타내는 값으로 다음과 같이 표현된다.

$$k' = (t_R - t_0) / t_0 \quad (1)$$

t_R 는 시료의 머무름 시간, t_0 는 시료에 가해 준 메탄올의 머무름 시간이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분배계수 결정

LC에서 시료의 머무름은 이동상의 조성에 의해 조절되지만, MLC에서는 정지상과 벌크(bulk) 이동상 외에도 미셀이라는 가상(pseudophase)이 존재하므로 시료의 머무름은 복합 분배 과정에 의해 지배되는데¹⁷, 이 관계를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 P_{sw} 는 시료가 정지상과 물 사이에서 분배될 때의 분배계수이고, P_{mw} 는 미셀과 물 사이에서 분배될 때의 분배계수이며, P_{sm} 은 정지상과 미셀 사이에서 분배될 때의 분배계수를 나타내었다. 이러한 분배계수와 용량인자와의 관계

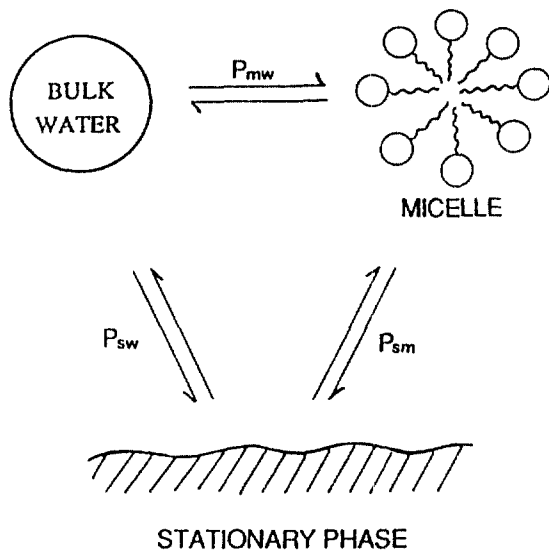


Fig. 1. A schematic representation of the three "phase" model for micellar liquid chromatography.

는 다음과 같이 나타낼 수 있다.²

$$\frac{1}{k'} = \frac{1}{\Phi} \left\{ \frac{\bar{V}(P_{mw}-1)}{P_{sw}} [M_m] + \frac{1}{P_{sw}} \right\} \quad (2)$$

여기서 Φ 는 상비(phase ratio)이며, \bar{V} 는 계면활성제의 부분 몰부피(partial molar volume)이고, $[M_m]$ 은 전체 계면활성제의 농도에서 CMC값을 빼준 값이다. 식 (2)의 관계를 이용하여 $1/k'$ 을 $[M_m]$ 에 대하여 도시하여 얻어지는 직선으로부터 분배계수인 P_{mw} 와 P_{sw} 를 구한 결과를 Table 1에 나타내었으며, phenol, p-cresol, p-ethylphenol의 예를 Fig. 2에 나타내었다. Table 1에서 나타난 바와 같이, 용질의 소수성이 증가함에 따라 정지상이나 미셀에 대한 분배계수값들이 증가하는 경향을 보였으며, 페놀 시료에 비해 소수성이 큰 벤젠 시료들의 분배계수값들이 더 큰 것을 알 수 있다. 이로부터 시료들이 정지상 또는 미셀에 분배될 때 시료의 소수성이 주요한 요소임을 알 수 있다. 한편, Table 1에 나타나 있지 않은 분배계수값들은 식 (2)로부터 구한 절편값이 0 또는 음의 값이므로 크로마토그래피 결과로부터 그 값들을 구할 수 없었다. 이것은 이러한 강한 소수성을 갖는 시료들이 정지상에 대한 친화력이 매우 크기 때문에, 즉 매우 큰 P_{sw} 값을 가지므로 절편값이 거의 0이 되는 것으로 볼 수 있다. 이러한 강한 소수성의 시료들은 수용성 시료의 경우 일반적으로 무시될

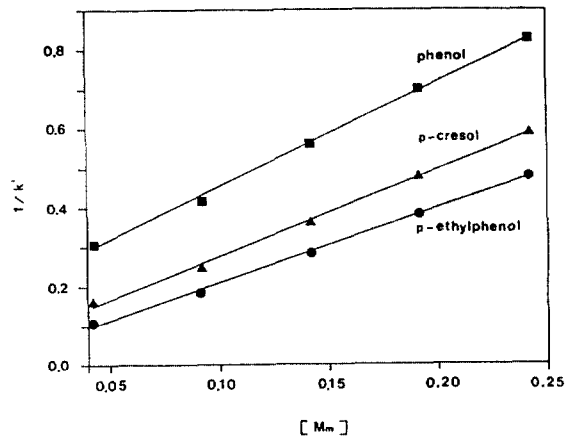


Fig. 2. Plots of $1/k'$ vs. $[M_m]$ of phenol, p-cresol, p-ethylphenol.

Table 2. Correlations between k' and $\log P_{ow}$ for Phenols ($n=11$) and Benzenes ($n=11$) at various SDS concentration

Concn. (M)	Phenols			Benzenes		
	Slope	Intercept	r^*	Slope	Intercept	r^*
0.05	6.056	-5.797	0.982	10.443	-10.662	0.980
0.10	2.670	-1.527	0.974	3.997	-1.203	0.979
0.15	1.519	-0.450	0.974	1.871	1.128	0.974
0.20	1.042	-0.135	0.969	1.125	1.548	0.969
0.25	0.808	-0.022	0.970	0.824	1.518	0.941

* correlation coefficient

수 있는 제3의 분배계수 P_{sm} 에 의한 지배를 받는다. 또한 Table 1에는 소수성 척도로 널리 이용되고 있는 옥탄올-물 분배계수의 log값을 나타내었으며, 이 값들은 Rekker의 방법¹⁸으로 계산된 값으로서 소수성 치환기 상수(π)와 소수성 부분 상수(f)를 이용하여 구한 값이다.

3. 2. MLC에서의 소수성 효과

본 연구에서는 MLC계와 옥탄올-물계를 비교하기 위해 MLC계의 머무름과 옥탄올-물간의 분배계수, 변형된 정지상-물간의 분배계수와 옥탄올-물간의 분배계수를 연결지어 상관관계를 조사하였다. 또한 미셀-물간의 전이 자유 에너지와 옥탄올-물간의 전이 자유 에너지의 상관관계를 조사하였다.

3. 2. 1. MLC에서의 머무름과 옥탄올-물 분배계수와의 관계

MLC에서의 소수성 효과를 알아 보기 위하여 미셀 농도를 변화시키면서 MLC에서의 머무름과 옥탄올-물 분배계수의 log값을 연결지어 그 상관관계를 조사하였으며, 각 SDS 농도에서의 결과를 Table 2에 나타내었다. 케놀 일치환체들의 경우 각 농도에서 상관계수가 0.97 이상이였으며, 벤젠 일치환체들의 경우 상관계수가 0.94 이상이였다. 따라서 미셀 이동상에서 머무름과 옥탄올-물 분배계수의 log값($\log P_{ow}$)과의 관계를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$k' = a \log P_{ow} + b \quad (3)$$

여기서 a, b는 이 plot의 기울기와 절편값이다. 이와 같은 직선 관계는 두 개의 계에서 시료와 용매간에 작용하는 힘이 유사할 때 다른 두 분배계에서 얻은 분배계수의 log값간에 직선 관계가 성립함을 보여 주고 있다.

미셀 이동상을 이용한 MLC에서의 머무름 요소와 $\log P_{ow}$ 와의 상관관계를 통해 머무름이 시료의 소수성에 의해 지배됨을 알 수 있다.

3. 2. 2. MLC계와 옥탄올-물계에서의 전이 자유 에너지 관계

소수성 파라미터로써 MLC계에서의 전이 자유 에너지와 옥탄올-물계에서의 전이 자유 에너지의 상관 관계를 조사하였다. 시료 1몰당 몰로부터 전이되는 데 필요한 자유 에너지값 $\Delta\mu^\circ$ 는 미셀에서의 자유 에너지값인 μ_m° 와 물에서의 자유 에너지값인 μ_w° 의 차이로 나타낼 수 있다.¹⁸

$$\Delta\mu^\circ = \mu_m^\circ - \mu_w^\circ = -RT \ln(55.5 K_B) \quad (4)$$

여기에서 K_B 는 계면활성제 단위체당 시료와 미셀간의 결합 상수이다. 식 (4)로부터 구한 시료가 물로부터 미셀로 전이될 때의 자유 에너지값과, Table 1의 $\log P_{ow}$ 로부터 계산된 옥탄올-물에서의 자유 에너지값을 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 보면 시료의 치환기내 탄소수 증가에 따라 자유 에너지값이 감소하는데, 이것은 소수성의 증가로 인해 미셀에 대한 친화도가 증가함을 나타내고 있다. 시료가 물에서 미셀로 전이될 때의 자유에너지와 물에서 옥탄올로 전이될 때의 자유에너지

Table 3. Free energies of transfer in micelle-water and octanol-water (kcal/mol)

Compound	$-\Delta\mu_t^\circ$ (mic)	$-\Delta\mu_t^\circ$ (oct)
phenol	3.96	4.44
<i>p</i> -cresol	4.56	5.15
<i>p</i> -ethylphenol	5.13	5.87
<i>p</i> - <i>n</i> -propylphenol	6.33	6.59
<i>p</i> - <i>i</i> -propylphenol	6.14	6.59
<i>p</i> - <i>n</i> -butylphenol	—	7.31
<i>p</i> - <i>t</i> -butylphenol	—	7.26
<i>p</i> -chlorophenol	5.08	5.47
<i>p</i> -bromophenol	5.39	5.77
<i>p</i> -iodophenol	6.18	6.17
<i>p</i> -nitrophenol	4.47	4.98
benzene	4.28	5.28
toluene	5.03	5.94
ethylbenzene	6.44	6.65
<i>n</i> -propylbenzene	—	7.37
<i>i</i> -propylbenzene	—	7.37
<i>n</i> -butylbenzene	—	8.08
<i>t</i> -butylbenzene	—	8.02
chlorobenzene	5.20	6.21
bromobenzene	5.42	6.51
iodobenzene	6.06	6.90
nitrobenzene	4.29	4.91

간의 상관관계를 보면, 페놀 일치환체들($n=9$)의 경우는 상관계수가 0.97이고 벤젠 일치환체들($n=7$)의 경우에는 0.93으로 비교적 좋은 상관관계를 나타내었다.

3. 2. 3. 미셀이 존재하지 않을 때의 머무름과 $\log P_{ow}$ 와의 관계

식 (2)에서의 절편값의 역수는 미셀의 농도가 0인, 즉 미셀이 존재하지 않을 때의 용량 인자 k_o' ($=P_{sw}\phi$)를 나타낸다. 이 값은 RPLC에서의 k_w' 파라미터와 유사하며, 소수성을 측정하는 데 유용하다. MLC에서 정지상 주위는 물론만 이루어진 용리계와 매우 유사할 뿐만 아니라 계면활성제 단위체의 흡착으로 인해 정지상에 있는 silanol기를 가려줄 수 있으므로, 소수성을 측정하는 데 있어서 silanol기의 작용을 줄일 수 있다는 장점이 있다.¹⁵ 미셀이 존재하지 않을 때의 용량 인자 k_o' 의 log값과 옥탄올-물 분배계수의 log값의 상관

관계를 보면, 페놀 일치환체들($n=9$)은 상관계수가 0.98, 벤젠 일치환체들($n=7$)은 상관계수가 0.98이었다.

지금까지의 결과로부터 MLC에서의 분배 과정을 옥탄올-물계와 비교하였을 때 이 두 계 사이에 상관관계가 성립하는데, 이것은 분자의 소수성이 이 두 계의 분배 과정에서 중요한 역할을 하기 때문이다. 따라서 MLC에서 얻어진 소수성 파라미터와 옥탄올-물의 분배계수를 직접 연결시킴으로써 미셀 분배 과정에 관한 연구를 통해 QSAR이 가능함을 알 수 있었다.^{15,16}

3. 2. 4. MLC에서 소수성의 선택성

본 연구에서는 알킬 치환체에서 탄소수와 용량 인자, 전이 자유 에너지의 상관관계를 조사하여, 동족체 사슬길이($-CH_2-$)의 증가에 따라 이동상과 정지상 사이에서 시료가 전이될 때 자유 에너지의 기여도를 알아보았다. 각 농도에서 알킬 페놀 치환체들과 알킬

벤젠 치환체들의 용량 인자와 탄소수(N_c) 사이에는 상관계수가 0.99 이상인 좋은 직선성을 보여 주었으며 이로부터 다음의 관계식을 얻을 수 있었다.

$$k' = a N_c + b \quad (5)$$

식 (5)에서 기울기값은 비특성 상호작용을 나타내는 methylene 또는 소수성의 선택성에 대한 척도라 할 수 있고, 절편값은 시료 나머지 부분의 이동상이나 정지상과의 특징적인 상호작용을 나타내고 있다. 0.05M~0.15M SDS의 농도 변화에 따른 알킬 페놀 치환체들의 머무름과 탄소수의 관계를 Fig. 3에 나타내었다. 이때 SDS의 농도가 증가함에 따라 소수성의 선택성이 감소함을 보였는데, 이것은 SDS의 농도 증가로 인해 이동상과 정지상 사이의 극성도 차이가 감소함에 따라 소수성의 선택성도 감소함을 나타내 주고 있다.

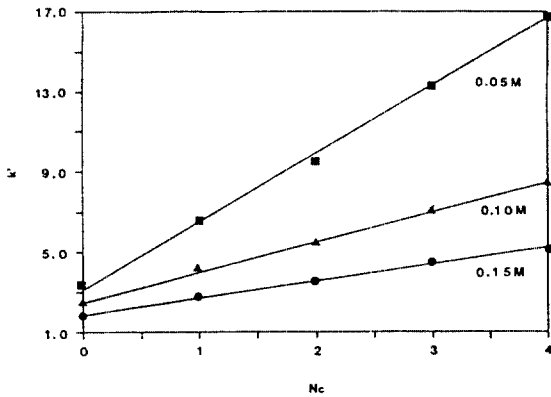


Fig. 3. Plots of k' vs. N_c for alkylphenols ($n=5$) at various SDS concentrations.

다음에는 알킬 치환체들에 대하여 미셀-물간의 전이 자유 에너지와 탄소수를 연결시켜 그 관계를 알아보았다.

$$\begin{aligned} \text{alkylphenols}(n=4) : -\Delta\mu^0_{t(\text{mic})} \\ = 0.786 N_c + 3.843 \quad (r=0.982) \quad (6) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{alkylphenols}(n=3) : -\Delta\mu^0_{t(\text{mic})} \\ = 1.080 N_c + 4.170 \quad (r=0.985) \quad (7) \end{aligned}$$

여기에서 기울기는 methylene기가 벌크 용매에서 미셀로 전이될 때의 자유 에너지값을 나타내며 알킬 벤젠의 기울기값이 알킬 페놀보다 약간 큰 것은 알킬 벤젠에서 methylene기의 친화도가 더 크기 때문이다. 또한 절편값의 차이는 페놀 치환체와 벤젠 치환체에서 페놀의 -OH기에 의한 효과로 생각할 수 있다.

3. 3. 유기 변형제 첨가에 따른 효과

소수성이 강한 시료의 용해도는 미셀 수용액에 유기 용매를 첨가하여 증가시킬 수 있다. 본 연구에서는 0.10M SDS 조건에서 n-프로판올을 각각 부피비로 1%, 2%, 3% 및 4% 첨가시켰을 때의 머무름을 측정하여 비교한 결과, 3%를 첨가하였을 때 머무름의 측정 범위가 적절하였다. 다음에는 n-프로판올의 양을 3%로 고정한 후 SDS 농도 변화에 따른 머무름을 조사하였다. 또한 식 (2)에 의해 $1/k'$ 과 미셀 농도간의 상관관계를 조사하였는데, 상관계수가 0.99 이상인 좋은 직선성을 얻을 수 있었다. 이 직선에서 얻은 기울기와 절편값을 이용하여 분배계수와 미셀-물간의 전이 자유 에너지를 구할 수 있었다. n-프로판올을 첨가하면 시료와 정지상과의 상호작용이 감소되어 n-프로판올을 첨가하지 않았을 때보다 분배계수가 감소되었다. 따라서 앞서 n-프로판올을 첨가하지 않았을 경우 소수성이 강하여 그 값을 구할 수 없었던 n-butylphenol과 t-butylphenol의 분배계수를 구할 수 있었다. 또한 앞의 실험에서와 마찬가지로 알킬 치환체들의 탄소수와 머무름 사이에서 좋은 직선 관계를 얻을 수 있었으며, 알킬 치환체들의 탄소수와 미셀-물에서의 전이 자유 에너지 사이에는 다음의 관계가 있다.

$$\begin{aligned} \text{alkylphenols}(n=5) : -\Delta\mu^0_{t(\text{mic})} \\ = 0.384 N_c + 3.858 \quad (r=0.992) \quad (8) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{alkylbenzenes}(n=3) : -\Delta\mu^0_{t(\text{mic})} \\ = 0.850 N_c + 3.933 \quad (r=0.953) \quad (9) \end{aligned}$$

n-프로판올을 첨가하지 않았을 때와 비교해 보면 methylene기의 선택성이 n-프로판올의 첨가로 감소되었고, 알킬 벤젠의 기울기값은 마찬가지로 알킬 페놀보다 크게 나타났다.

4. 결론

음이온 계면활성제인 SDS를 이용한 미셀 역상 크로마토그래피에서 페놀과 벤젠 일치환체들의 용리거동을 조사한 결과, 소수성 파라미터들인 용량인자나 물-미셀간의 전이 자유 에너지, 미셀이 존재하지 않을 때의 용량인자인 $\log k_0'$ 값들은 옥탄올-물계의 분배계수와 상관관계가 성립하였다. 따라서 시료의 소수성이 두계의 분배과정에서 중요한 요소임을 알 수 있었고, 또한 MLC를 이용하여 quantitative structure activity relationships(QSAR)에서의 소수성 정량이 가능함을 알 수 있었다. 알킬 일치환체들이 물로부터 미셀로 전이될 때의 전이 자유 에너지와 탄소의 수와는 직선성을 나타낸다. 이때 기울기는 methylene기가 벌크 용매에서 미셀로 전이될 때의 자유 에너지를 나타내며, 알킬 벤젠의 기울기값이 알킬 페놀보다 약간 큰 것은 알킬 벤젠에서 methylene기의 친화도가 좀더 크기 때문이며, 또한 절편값의 차이는 페놀의 -OH기로 기인한 효과이다. 유기 변형체로 3% n-프로판올을 첨가하면 시료와 정지상 또는 미셀과의 상호작용을 줄여 분배계수값들이 감소하였고, 따라서 첨가하지 않았을 때 구할 수 없었던 n-butylphenol과 t-butylphenol의 분배계수값들을 구할 수 있었다. 또한 n-프로판올을 첨가하지 않았을 때와 마찬가지로 이때 구한 소수성 파라미터들은 옥탄올-물계의 분배계수와 상관관계를 나타내었다.

감사의 글

이 연구는 1991년도 교육부 기초과학 육성 연구비의 지원을 받아 수행한 것으로 연구자들은 교육부에 감사를 드립니다.

5. 인용문헌

1. L. R. Snyder and J. J. Kirkland, "Introduction to Modern Liquid Chromatography", Wiley Interscience, New York, 1979.
2. M. Arunyanart and L. J. Cline love, *Anal. Chem.*, **56**, 1557-1561(1984).
3. J. G. Dorsey, M. T. DeEchegaray and J. S. Landy, *Anal. Chem.*, **55**, 924-928(1984).
4. D. W. Armstrong and S. J. Henry, *J. Liq. Chromatogr.*, **3**, 657-662(1983).
5. A. Berthod, I. Girard and C. Gonnet, *Anal. Chem.*, **58**, 1359-1362(1986).
6. J. S. Landy and J. G. Dorsey, *J. Chromatogr. Sci.*, **22**, 68-70(1984).
7. J. G. Dorsey, M. G. Khaledi, J. S. Landy and J. L. Lin, *J. Chromatogr.*, **316**, 183-191(1984).
8. F. J. Deluccia, M. Arunyanart and L. J. Cline Love, *Anal. Chem.*, **57**, 1564-1568(1985).
9. M. G. Khaledi and J. G. Dorsey, *Anal. Chem.*, **57**, 2190-2196(1985).
10. R. Weinberger, P. Yarmchuk and L. J. Cline Love, *Anal. Chem.*, **54**, 1552-1558(1982).
11. 김유미, 석사학위논문, 연세대학교, 1988.
12. E. Pramauro, G. Saini and E. Pelizzetti, *Anal. Chim. Acta.*, **166**, 233-241(1984).
13. E. Pramauro, E. Pelizzetti, *Anal. Chim. Acta.*, **154**, 153-158(1983).
14. E. Pramauro, C. Minero, G. Saini, R. Graglia and E. Pelizzetti, *Anal. Chim. Acta.*, **212**, 171-180(1988).
15. M. G. Khaledi and E. D. Breyer, *Anal. Chem.*, **61**, 1040-1047(1989).
16. F. Gago, J. Alvarez-Builla, J. Elguero and J. Diez-Masa, *Anal. Chem.*, **59**, 921-923(1987).
17. D. W. Armstrong and F. Nome, *Anal. Chem.*, **53**, 1662-1666(1981).
18. C. A. Bunton *J. Phys. Chem.* **83**, 680-683(1979).
19. R. F. Rekker, "The Hydrophobic Fragmental Constants", Elsevier, Armsterdam, 1977.
20. D. Minick, D. A. Brent and J. Frenz, *J. Chromatogr.*, **461**, 177-191(1989).