

진공승화법에 의한 몇가지 아미노산의 분리거동과 물질전달

김주봉 · 손진언 · 김상열 · 최대웅*

동아대학교 공과대학 화학공학과

*동의대학교 자연과학대학 화학과

(1984년 7월 28일 접수, 1984년 9월 29일 채택)

Separation Behavior and Mass Transfer of Some l - Amino acid by the Vacuum Sublimation Method.

Dai-Ung Choi, Sang-Yul Kim, Jin-Eon Sohn and Joo-Bong Kim.

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Dong-A Univ., Pusan Korea

Dept. of Chem., College of Sci., Dong-Eui Univ., Pusan, Korea

(Received 28 July 1984; accepted 29 September 1984)

요 약

진공승화법에 의하여 몇가지 아미노산의 가열승화 온도와 진공도 변화에 따른 진공응축점, 승화량 및 확산거리를 실험측정하여 분리성을 조사한 결과 10^{-2} mmHg에서 이들 이성체 및 혼합물의 분리성이 우수하였으며 또한 t_h -V, C.P.선도 관계는 양호한 일치를 보였으며 아울러 이들 데이터로부터 계산된 증기압, 승화량 및 물질전달계수는 $P_h/P_s=r$ ($r=1.109\sim1.195$), $P_s=kG^n$ ($k=0.162$, $n=1.58$), $K_c=1.375\sim2.159\times10^{-3}$ 임을 알았다.

Abstract — The vacuum condensing point, velocity of sublimation and distance of diffusion were measured according to the heating sublimation temperature and vacuum degree of some l - amino acids by a vacuum sublimation method.

Their correlation and separation were investigated experimentally. Results obtained on the sublimatographic character of l - amino acids are as follows;

(1) Vacuum condensing point of l - amino acids at different heating sublimation temperature and vacuum degree are obtained.

(2) The isomers and mixtures of l - amino acids are separated completely from each other under vacuum of 10^{-2} mmHg.

The results are in good agreement with those expected from the t_h -V.C.P. curves.

(3) The ratio of vapour pressure, molar velocity of sublimation and mass transfer coefficient of l - amino acids are calculated by experimented data;

$P_h/P_s = r$ ($r=1.109\sim1.195$), $P_s = kG^n$ ($k=0.162$, $n=1.58$), $K_c=1.375\sim2.159\times10^{-3}$.

1. 서 론

진공하에서 승화시켜 응축분리시키는 진공승화법은 이미 여러가지 물질의 정제나 혼합물의 분리에 편리한 방법으로 많은 연구가 발표되었으며[1~8], 특히 열에 비교적 안정한 β -디케톤킬레이트 화합물의 분리거동 및 휘발특성에 대하여도 많은 연구가 되어졌다[9~16].

또한 저자들은 여러가지 물질에 대한 가열 승화온도, 진공도에 따른 진공응축점(vacuum condensing, point, 이하 V.C.P.)을 측정하여 분리성을 검토했고 또 승화량, 증기압 및 물질전달계수의 상관관계등을 검토한 바가 있다[17~20].

한편 일반적으로 아미노산의 분리는 이온교환수지에 대한 흡착력 차이에 의한 분리법[26~27]과 휘발성유도체로 만든후 분리시키는 가스크로마토그래피 방법[28~30] 및 비이온성의 유도체로 분리시키는 고속액체크로마토그래피방법[31~32]등으로 행해지고 있으나, 본 연구는 보다 조작이 간단하고, 시간이 단축되며 분리율이 좋은 진공승화법을 이용하여 승화성이 있는 아미노산 즉, *l*-로이신, *l*-이소로이신, *l*-메치오닌 및 *l*-바아린등 4 가지에 대하여 $1 \sim 10^{-2}$ mmHg에서 가열승화온도에 따른 V.C.P., 승화량 및 확산거리등을 측정하여 t_R -V.C.P.선도를 작성하고 이들 이성체 및 혼합물의 분리성을 판정하고 분리실험을 하였으며 이들 여러가지인자를 사이의 상관관계를 조사하여 물질전달계수와 확산계수를 구하였다.

2. 이 론

증기압과 승화량과의 관계를 나타내는 식은 (1), (2) 식 및 Langmuir식[21]인 (3)식과 같으며

$$P_s = kG_n \quad (1)$$

$$P_n = k'G_n \quad (2)$$

$$G = \alpha P_s \frac{M}{\sqrt{2\pi RT}} \\ = 0.0583 \alpha P_s \sqrt{\frac{M}{T}} \quad (3)$$

또한 승화속도와 확산계수와의 관계를 나타내는 식은 식(4)와 같다.

$$N_A = \frac{dW}{Ad\theta} = -\frac{D}{RT} \cdot \frac{P}{P-P_A} \cdot \frac{dP_A}{dZ} \quad (4)$$

양단의 증기압차가 작을 경우 적분하면

$$N_A = \frac{dW}{Ad\theta} = -\frac{D}{RTZ} \cdot \frac{P}{P-P_{av}} (P_{A1} - P_{A2}) \quad (5)$$

이 되고 이때 진공승화법에서의 P_{A1} , P_{A2} 에 상당하는 P_n , P_s 의 차이가 극히 작으므로 이를 (5)식에 적용하면 (6)식과 같다.

$$N_A = \frac{dW}{Ad\theta} = -\frac{D}{RTZ} \cdot \frac{P}{P-P_{av}} (P_n - P_s) \quad (6)$$

실험에 의하면 P_n 와 P_s 의 비는 (7)식과 같이 일정하다.

$$r = \frac{P_n}{P_s} \quad (7)$$

따라서 (7)식을 (6)식에 대입하면 (8)식과 같다.

$$N_A = \frac{dW}{Ad\theta} = D \cdot \frac{P}{RTZ} \cdot \frac{1}{P-P_{av}} (rP_s - P_s) \quad (8)$$

또한 물질전달계수를 (9)식과 같이 두면

$$K_G = \frac{D}{RTZ} \cdot \frac{P}{P-P_{av}} \quad (9)$$

(8)식은 (10)식과 같다.

$$N_A = K_G (rP_s - P_s) \quad (10)$$

본 실험에 적용된 확산계수 추산식은 Gilliland[22] 식과 Andrussov[23]식으로 각각 (11) 및 (12)식이다.

$$D = \frac{0.0044T^{1.5}}{P(V_A^{1/3} + V_B^{1/3})^2} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}} \quad (11)$$

$$D = \frac{0.000792T^{1.75}}{P(V_A^{1/3} + V_B^{1/3})^2} \frac{(1 + \sqrt{M_A + M_B})}{\sqrt{M_A + M_B}} \quad (12)$$

또한 분리율은 다음 식으로 나타낸다.

$$Y_I = \frac{X_I}{X_{oi}} \times 100 \quad (13)$$

3. 실험

3-1. 시료

본 실험에 사용된 아미노산은 일본국 하야시 순제 약회사제 특급시약이다.

3-2. 장치 및 방법

3-2-1. 장치

이미 발표된 것[17~20]과 동일한 개량형 sublim atoscope를 사용하였다.

3-2-2. 방법

V.C.P. 및 승화량 측정은 앞서 실험한 것[19]과 같은 방법이며 혼합물 분리는 시료를 임의의 비율로 혼합하여 10^{-2} mmHg에서 임의로 정한 가열승화온도에서 20분간 분리실험을 하여 분리된 시료를 모아 무게를

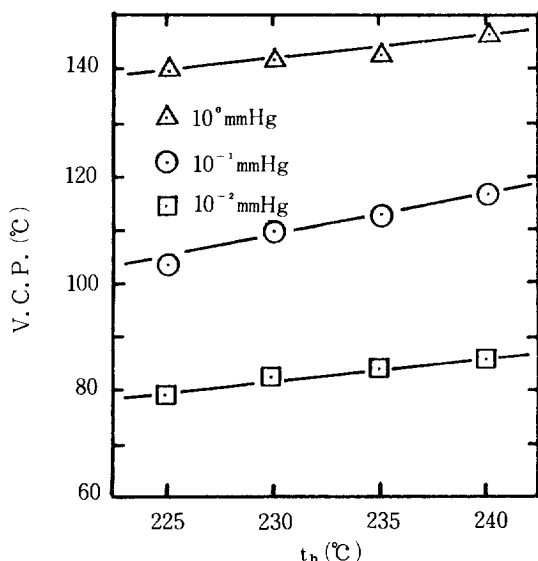


Fig. 1. Heating sublimation temperature vs. v. c. p. of isoleucine at different Pva.

달고 IR spectrophotometer (Perkin-Elmer 1320) 로 확인하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 진공응축점

승화된 증기가 온도기울기가 표시된 유리관 벽에 응축할때 그 응축물은 하나의 층을 형성하고 그 층의 위치는 항상 일정하며 그 위치의 온도인 V.C.P.는 각 물질에 따라 고유한 값을 가진다[5]. Fig. 1에서는 가열승화온도와 V.C.P.관계를 진공도에 따라 나타내었으며 V.C.P.는 가열승화온도에 비례하고 또한 진공도가 낮을수록 그리고 가열승화온도가 높을수록 V.C.P.는 증가하는 현상을 나타내었다. 이와같이 V.C.P.는 각 물질의 진공도, 가열승화온도에 따라서 각각 일정한 값을 가지며 *l*-아미노산의 V.C.P.는 Table 1과 같다.

4-2. V.C.P. 가열승화온도와 승화량

물질을 승화시킨 온도가 일정하게 되면 승화하여 관내를 흐르는 증기량은 일정하게 되며 승화량과 응축점(V.C.P.) 사이에는 상관 관계가 성립한다.

Fig. 2에서는 10^{-2} mmHg에서 이들 *l*-아미노산에 대하여 V.C.P.와 승화량 사이를 나타내었는데 V.C.P.가 증가하면 승화량은 거의 직선적으로 증가함을 알

Table 1. Vacuum condensing points as physical properties.

vacuum condensing point		V. C. P.(° C)			
vacuum degree (mmHg)					
heating temp.		10^0	10^{-1}	10^{-1}	10^{-2}
substances					
<i>l</i> -leucine	230	154	141	114	
	240	160	143	119	
	245	162	144	122	
	250	165	146	123	
<i>l</i> -methionine	230	149	145	136	
	240	156	148	138	
	250	167	159	142	
	255	169	164	143	
<i>l</i> -valine	230	147	136	97	
	235	149	138	98	
	240	153	149	99	
	250	154	100	101	
<i>l</i> -isoleucine	225	140	114	79	
	230	142	110	83	
	235	143	113	84	
	240	147	117	86	

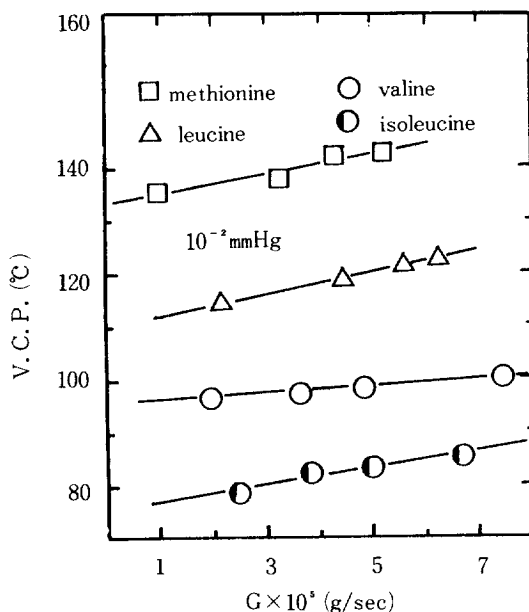


Fig. 2. Sublimation rate vs. v. c. p. of various substances at 10^{-2} mmHg.

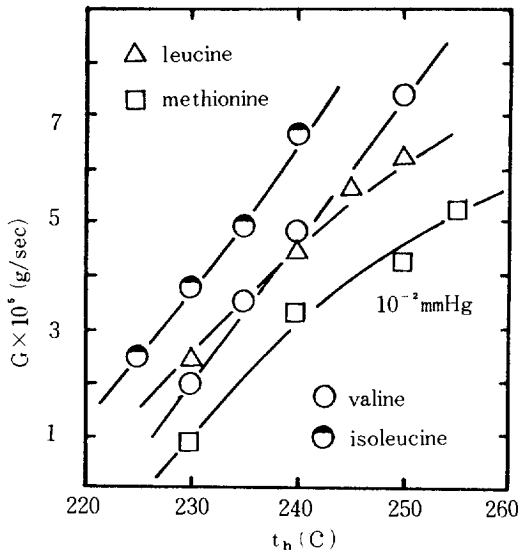


Fig. 3. Heating sublimation temperature vs. sublimation rate of various substances at 10^{-2} mmHg.

수있다.

Fig. 3에서 나타낸 바와 같이, 가열승화온도가 증가하면 승화량은 급격히 증가하는 현상을 나타내어 가열승화온도가 승화량을 좌우하는 가장 큰 인자임을 알 수 있다.

4 - 3. 증기압과 승화량

(3)식인 Langmuir식에서 증기압을 구하였으므로 (7)

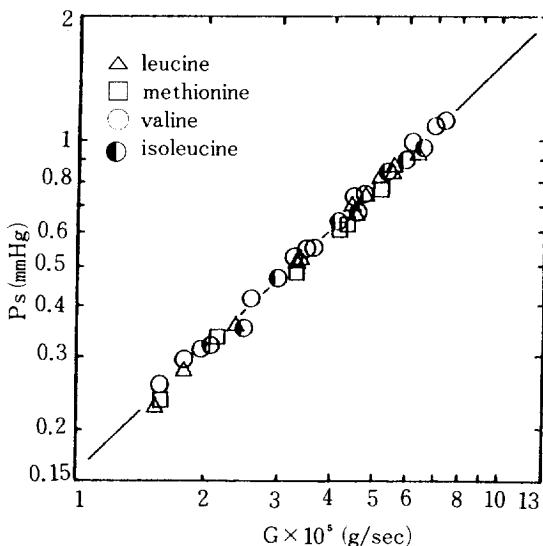


Fig. 4. Vapour pressure vs. sublimation rate of various substances.

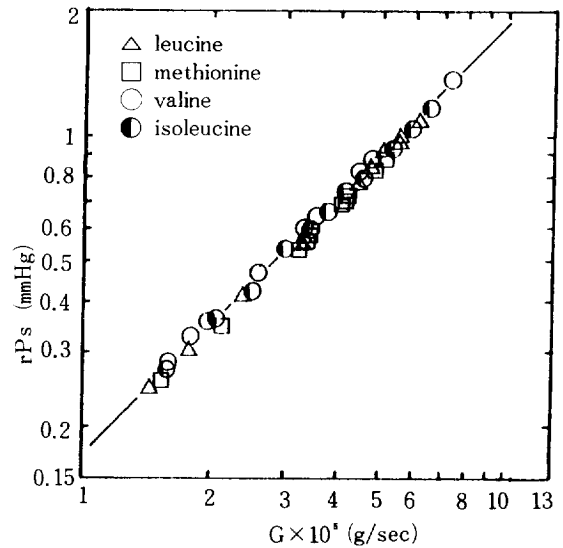


Fig. 5. Vapour pressure vs. sublimation rate of various substances.

식으로 구한 증기압비는 1.085~1.195사이의 일정한 값을 가지며 온도가 높을수록 증가하였다.

이는 온도가 높을수록 압력차가 커지기 때문이다.

응축점에서의 물질의 증기압과 온도 관계는 Knudsen[14], Wood[25]등이 실험에 의하여 밝힌바 있으며 승화한 증기분자는 가열부분에서의 승화량과 응축부분에서의 응축량은 서로 평형을 이루어 그 위치에서 증기분자의 흐름은 정상상태가 되어 승화량은 증기압에 비례하는 것으로 나타났다. Fig. 4, 5에서 나타낸 바와 같이, 직선관계를 나타내어 (1), (2)식을 얻었으며 이 식에서 $k=0.162$, $n=1.58$, $k'=0.173$, $n'=1.76$ 을 구하였다.

이들 (1), (2)식에서 승화량과 증기압을 구할 수 있다.

4 - 4. 물질전달계수

(10)식에서 승화속도와 증기압으로 부터 구한 물질 전달계수 값은 Table 2와 같이 $1.375 \sim 2.159 \times 10^{-3}$ ($\text{g} \cdot \text{mole} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{mmHg}$)이며 Fig. 6, 7에서와 같이 10^{-2} mmHg하에서 l-메치오닌 경우는 승화속도나 평균온도의 증가에 따라 물질전달계수의 감소현상이 두드러지게 나타나지만 그 외에는 완만한 감소현상을 보이고 있다.

이는 Fig. 1에서 가열승화온도가 증가하면 V.C.P.도 증가하나 가열승화온도가 증가함에 따라 압력차의 증가만큼 승화량이 증가하지 않기 때문에 물질전

진공승화법에 의한 몇가지 아미노산의 분리거동과 물질전달

Table 2. Vapour pressure ratio (r) and mass transfer coefficient ($g \cdot mole/cm^2 \cdot sec \cdot mmHg$)

substances		I	II	III	IV	average
<i>l</i> -leucine	Tav(K)	441.5	452.5	456.5	459.5	452.5
	r	1.140	1.144	1.145	1.149	1.145
	$K_G \times 10^3$	1.836	1.786	1.764	1.717	1.751
<i>l</i> -methionine	Tav(K)	456	462	469	472	464.75
	r	1.109	1.117	1.123	1.127	1.119
	$K_G \times 10^3$	2.159	2.005	1.910	1.845	1.980
<i>l</i> -valine	Tav(K)	436.5	439.5	442.5	448.5	441.75
	r	1.166	1.170	1.174	1.183	1.173
	$K_G \times 10^3$	1.688	1.645	1.602	1.525	1.615
<i>l</i> -isoleucine	Tav(K)	425	429.5	432.5	436	430.75
	r	1.190	1.192	1.193	1.195	1.192
	$K_G \times 10^3$	1.430	1.429	1.398	1.375	1.408

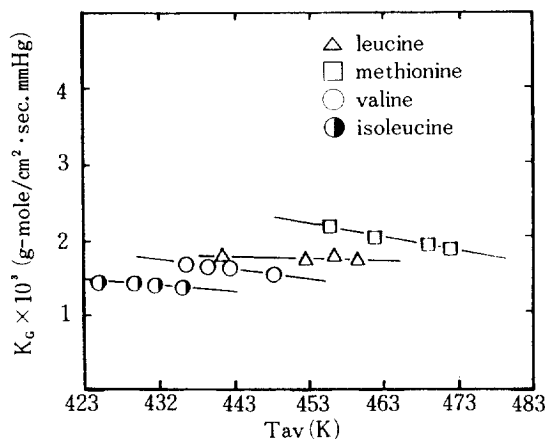


Fig. 6. Mass transfer coefficient vs. average temperature of various substances.

달계수는 감소하는 경향을 나타낸다.

4 - 5. 몇가지 추산식에 의한 확산계수의 비교

Fig. 8, 9는 Gilliland 및 Andrussow 추산식인 (11), (12) 식으로 부터 얻은 *l*-로이신과 *l*-바아린의 확산계수 값과 그 평균값을 나타내었으며 *l*-바아린은 두 값 사이에 약 0.170×10^3 (cm^2/sec)의 작은 차이를 나타내지만 나머지 물질들은 1.037×10^3 (cm^2/sec)의 큰 차이를 나타내고 있어서 *l*-바아린 경우만이 2 추산식의 값이 거의 일치함을 알수 있다. Fig. 10에서는 2 추산식의 평균확산계수 값과 평균온도를 나타낸 것

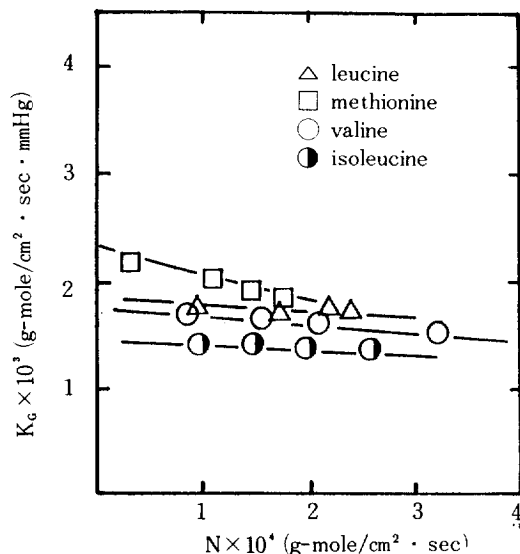


Fig. 7. Mass transfer coefficient vs. molar velocity of sublimation for various substances.

으로서 *l*-아미노산은 온도 증가에 대해 확산 계수의 증가경향이 유사하게 나타났으며 그 값은 *l*-메치오닌, *l*-로이신 및 *l*-이소로이신의 경우 약 9×10^3 (cm^2/sec)의 큰 값을 가지는 반면 *l*-바아린은 비교적 적은 값을 나타내었다.

4 - 6. 이성체 및 혼합물

4 - 6 - 1. 분리성 판정

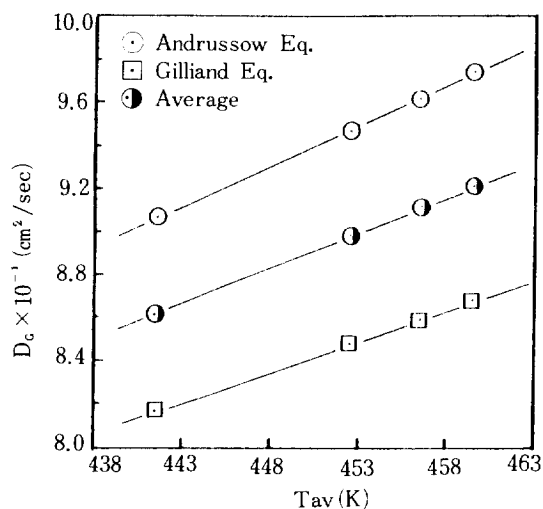


Fig. 8. Diffusion coefficient vs. average temperature of leucine.

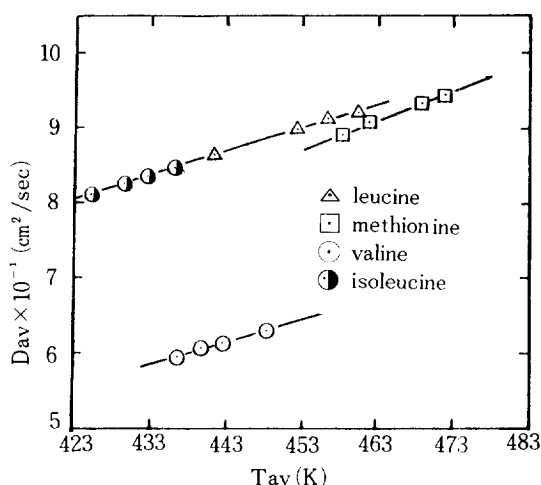


Fig. 10. Average diffusion coefficient vs. average temperature of various substances.

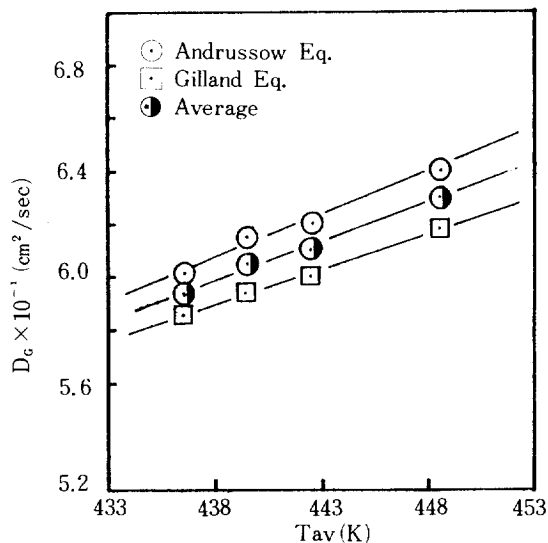


Fig. 9. Diffusion coefficient vs. average temperature of valine

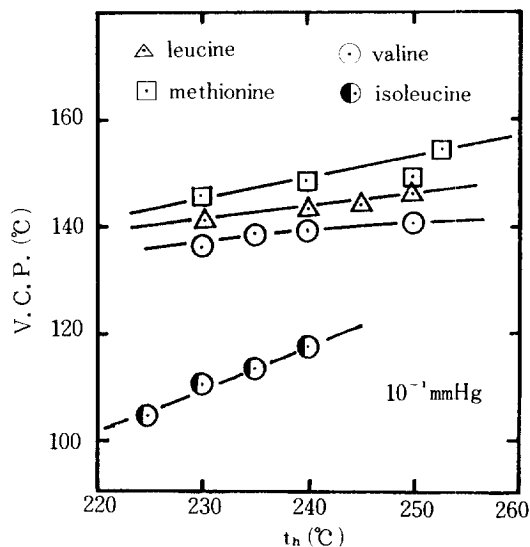


Fig. 11. Heating sublimation temperature vs. v. c. p. of various substances at 10^{-1} mmHg.

물질의 V. C. P.는 가열승화온도와 진공도변화에 따라 각각 일정한 값을 가지며, 따라서 t_h -V. C. P. 선도를 이용하여 이성체 및 혼합계의 분리나 정제가 쉽게 이루어질 수 있다.

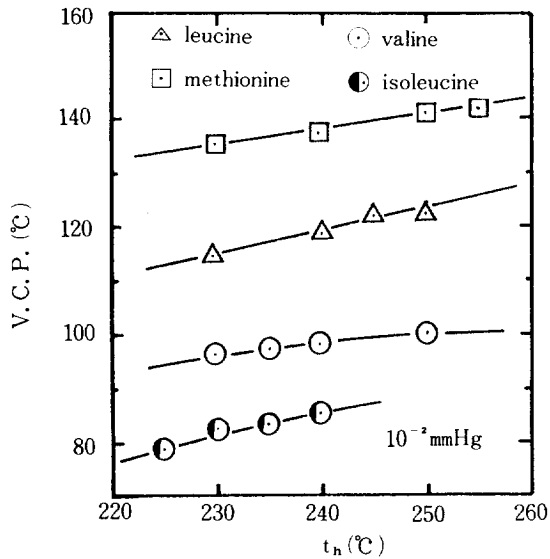
Fig. 11에서와 같이 10^{-1} mmHg에서는 *L*-이소로이신은 이성체인 *L*-로이신 뿐만 아니라 *L*-바아린이나 *L*-메치오닌과의 분리는 쉽게 이루어지나 *L*-로이신은 *L*-바아린 및 *L*-메치오닌과의 혼합물중에서 분리가 어려운 것으로 나타났으나 Fig. 12에서처럼 10^{-2} mmHg

에서는 이들 4 종류의 *L*-아미노산 혼합물이 서로 쉽게 분리됨을 알 수 있다. Fig. 13은 10^{-1} mmHg에서 가열승화 온도변화에 따른 각 물질의 응축점의 거리 즉, 확산거리를 나타낸 것으로서 *L*-이소로이신이 *L*-바아린, *L*-로이신 및 *L*-메치오닌과의 사이는 6~8cm 거리를 두고 응축되며 Fig. 14와 같이 10^{-2} mmHg에서는 이들 4 물질이 4~12cm 간격으로 떨어져서 응축되어 서로 쉽게 분리됨을 알 수 있다.

이는 Fig. 12에서 나타낸 바와 같이 V. C. P.로서의

Table 3. Diffusion coefficient ($D_c 10^{-1}$) (cm^2/sec).

	Tav(K)	441.5	452.5	456.5	459.5	452.5
l-leucine	Andrussow Eq.	9.059	9.470	9.622	9.736	9.472
	Gilliand Eq.	8.172	8.482	8.598	8.683	8.484
	Average	8.616	8.976	9.110	9.210	8.978
l-methionine	Tav(K)	456	462	469	472	464.8
	Andrussow Eq.	9.367	9.592	9.854	9.968	9.695
	Gilliand Eq.	8.420	8.591	8.789	8.875	8.669
	Average	8.894	9.902	9.322	9.422	9.182
l-valine	Tav(K)	436.5	439.5	442.5	448.5	441.8
	Andrussow Eq.	6.017	6.115	6.214	6.413	6.190
	Gilliand Eq.	5.852	5.936	6.012	6.179	5.559
	Average	5.935	6.026	6.113	6.296	6.093
l-isoleucine	Tav(K)	425	429.5	432.5	436	430.8
	Andrussow Eq.	8.464	8.627	8.736	8.866	8.673
	Gilliand Eq.	7.718	7.843	7.927	8.027	7.879
	Average	8.091	8.235	8.332	8.447	8.276

Fig. 12. Heating sublimation temperature vs. v.c.p. of various substances at 10^{-2} mmHg.

판정과 꼭같이 확산거리의 파라미터로도 잘 일치함을 볼수있다.

이와같이 t_h -V.C.P.선도는 가열승화온도가 증가할수록 그리고 진공도가 높을수록 각 물질간의 V.C.P. 차이가 커지므로 분리 효과가 증가됨을 알수있다.

4-6-2. 이성체 및 혼합물 분리

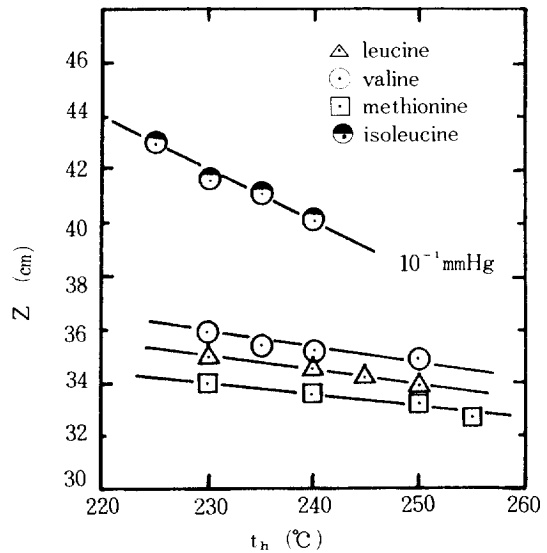
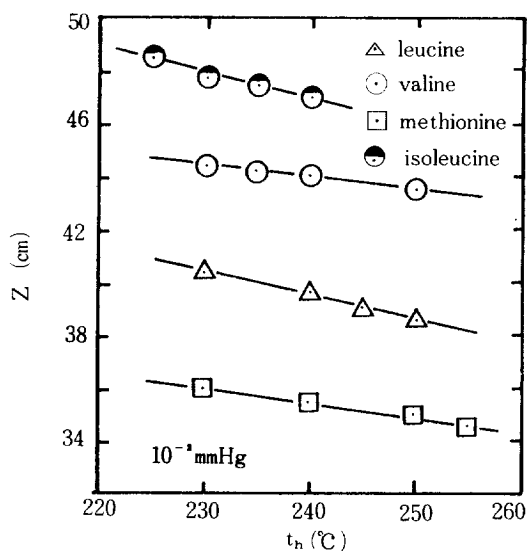
Fig. 13. Heating sublimation temperature vs. diffusion distance of substances at 10^{-1} mmHg.

Table 4 에는 10^{-2} mmHg에서 혼합시료의 분리수율을 가열승화온도와 혼합비에 따라 나타내었는데 가열승화온도 230°C에서 1 : 1 비로 혼합된 l-메치오닌, l-바아린, l-로이신 및 l-이소로이신의 4 종류 시료는 70~80%의 분리율을 나타내고 250°C에서 l-메치오닌, l-바아린 및 l-로이신의 3 종류 혼합시는 74~

Table 4. Results of separation of isomers and mixtures. (10^{-2} mmHg)

heating temp.($^{\circ}$ C)	yield of separation(%)			
	<i>l</i> -methionine	<i>l</i> -valine	<i>l</i> -leucine	<i>l</i> -isoleucine
230	73.3	70.4	75.1	80.6
250	78.3	74.2	80.5	
250	90.7		95.1	
240			91.6	94.3
240			95.3	98.7
(2:1)				

Fig. 14. Heating sublimation temperature vs. diffusion distance of substances at 10^{-2} mmHg.

81% 또 *l*-로이신과 *l*-이소로이신의 2종류 혼합시는 91~95%로 분리율이 증가되었다.

이는 가열승화온도가 증가되므로써 분리율이 증가되었고, 또 혼합된 물질의 종류가 작으면 서로간의 확산저항이 감소되어 분리율이 커진것으로 사료된다.

그리고, 가열승화온도 240° C에서 1:1 비로 *l*-로이신과 *l*-이소로이신이 혼합된 이성체계는 92~94% 2:1 비로 혼합된 이성체계는 95~99% 분리되므로 미량의 불순물제거, 정제하는데도 큰 효과를 나타낼 수 있다.

특히 *l*-로이신과 *l*-이소로이신은 이성체로서 화학적 성질이 유사하기 때문에 화학적 방법에서는 분리가 어렵다.

이와같이 진공승화법으로는 *l*-메치오닌으로 부터

분리, 정제하여 얻은 *l*-로이신 뿐만 아니라 분리가 어려운 이성체나 그밖의 아미노산 혼합물에 적용한 결과 분리성이 대단히 양호한 것으로 나타났다.

따라서 본 분리방법은 순수한 물리적인 방법으로 보조시약이나 그 외 화학적 방법에 의하지 않기 때문에 시료에 오염이 없고, 분리율이 좋으며, 결정화적인 관찰이 용이하며 또한 조작이 간단하여 짧은시간에 행할수 있는 잇점을 가지고 있는 것으로 밝혀졌다.

5. 결 론

몇가지 *l*-아미노산을 개량형 sublimatoscope 에서 진공도(10^0 , 10^{-1} , 10^{-2} mmHg)와 가열승화온도에 따라 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 가열승화온도와 진공도의 변화에 따른 4가지 아미노산의 V.C.P.값을 얻었으며(Table 1), 진공도가 낮을수록, 가열승화온도가 높을수록 V.C.P.값은 증가하였다.

2. t_h -V.C.P.선도로써 각 물질간의 분리성을 판정한 결과, 분리가 어려운 이성체 또는 이들 혼합물이 10^{-2} mmHg 하에서 단시간내에 90% 이상 분리된다

3. 승화량과 증기압 사이에서 ①및②식을 얻었고 각 계수의 값도 구하였다.

$$P_s = kG^n (k=0.162, n=1.59)$$

$$P_h = (rP_s) = k'G^{n'} (k'=0.173, n'=1.76)$$

또한 이 식으로부터 승화량과 증기압을 계산할수 있다.

4. 진공도와 가열승화온도에 따른 증기압비, 물질 전달계수 및 몇가지 추산식에 의한 확산계수를 구하였다(Table 2, 3)

NOMENCLATURE

- t_c : vacuum condensing point ($^{\circ}\text{C}$)
 t_h : heating sublimation temperature ($^{\circ}\text{C}$)
 P_s : vapour pressure at vacuum condensing point (mmHg)
 P_h : vapour pressure at heating sublimation temperature (mmHg)
 r : Ph/Ps
 N : molar velocity of sublimation ($\text{g-mole/cm}^2 \cdot \text{sec}$)
 G : rate of sublimation (g/sec)
 k, k' : proportional constant ($-$)
 D : diffusion coefficient (cm^2/sec)
 K : mass transfer coefficient ($\text{g-mole/cm}^2 \cdot \text{sec. mmHg}$)
 A : area (cm^2)
 Z : diffusion distance (cm)
 R : gas constant ($\text{mmHg} \cdot \text{cm}^3/\text{g.mole} \cdot \text{K}$)
 M : molecular weight ($-$)
 P : pressure at the A point (mmHg)
 V : molar volume ($\text{cm}^3/\text{g. mole}$)
 T_{av} : average temperature between vacuum condensing point and heating sublimation temperature ($^{\circ}\text{K}$)
 P : total pressure (mmHg)
 W : sublimation weight (g)
 Y_i : separation yield (%)
 X_i : i-component weight after separation (g)
 X_{oi} : i-component weight of initial mixtures (g)
 θ : time (sec)
 α : condensing coefficient ($-$)

REFERENCES

- Stull, D.R. : Ind. Eng. Chem., **39**, 5a7 (1947).
- Behrens, M. and Fisher, A. : Naturwiss, **41**, 13 (1954).
- Thomas, J.F, Sanborn, E.N. and Mukai, M. : Anal. Chem., **30**, 1954 (1958).
- Melbuish, W.H. : Nature, **184**, 1933 (1959).
- Shibata, E. and Saito, S. : Nippon Kagaku Zasshi, **80**, 604 (1959).
- Shibata, E. : Vacuum Chemistry, **10**, 928 (1961).
- Saito, S. Kinoshida, M. and Kamii, I. : Vacuum Chemistry, **12**, 252 (1964).
- Saito, S. : Bunseki Kagaku, **27**, 321 (1978).
- Nishikawa, S. and Shirota, Y. : Radioisotopes, **27**, 8 (1978).
- Berg, E.W. and Dowhing, H.W. : J. Chem. Eng. Data, **6**, 556 (1961).
- Berg, E.W. and Hartlage, F.R. : Anal. Chem. Acta, **33**, 173 (1965).
- Berg, E.W. and Acosta, J.C. : Anal. Chem. Acta, **40**, 101 (1968).
- Berg, E.W. and Reed, K.P. : Anal. Chem. Acta, **42**, 207 (1968).
- Berg, E.W. and Shendrikar, A.D. : Anal. Chem. Acta, **44**, 159 (1969).
- Honjo, T, Imura, H, Shima, S and Kiba, T. : Anal. Chem., **50**, 1545 (1978).
- Honjo, T. and Shima, S. : Bull. Chem. Soc. Jpn., **57**, 293 (1984).
- Kim, J.B. and Shon, J.E. : J. Kor. Chem. Soc., **14**, 321 (1970).
- Kim, J.B. and Shon, J.E. : J. KICHe., **9**, 57 (1971).
- Kim, J.B. and Shon, J.E. : J. KICHe., **11**, 153 (1973).
- Kim, J.B. and Choi, D.U. : Dong-Eui Nonjib, **9**, 650 (1984).
- Langmuir, J. : Phy. Rev., **2**, 329 (1913).
- Gilliand : Ind. Eng. Chem., **26**, 681 (1934).
- Andressow, L. : Z. Elektro Chem., **54**, 566 (1950).
- Knudsen, M. : Ann. Dephys., **50**, 472 (1916).
- Wood, R.W. : Phil. Mag., **32**, 364 (1916).
- Moore, S. and Stein, W.H. : J. Boil. Chem., **192**, 663 (1951).
- Spackman, D.H, Stein, W.H, and Moore, S. : Anal. Chem., **30**, 1190 (1958).
- Moss, C.W, and Lambert, M.A. : J. Chro-

- matoger, **60**, 134 (1971).
29. Jonsson, J. Eyem, J. and Sjoquist, J. : Anal. Biochem., **51**, 204 (1973).
30. Kirkman, M.A.: J. Chromatoger., **97**, 175 (1974).
31. Peterson, W.R. and Warthesen, J.T.: J. Food Sci., **44**, 994 (1979).
32. Gardner, W.S. and Miller, W.H.: Anal. Biochem., **101**, 61 (1980).