

분자체 5A를 이용한 n-헥산의 분리와 HPLC급으로의 정제에 관한 연구

최범석^{†} · 김영만 · 김선태
*경희대학교 자연과학대학 화학과
한국과학기술연구원 특성분석센터
(1993. 1. 8 접수)

A Study on the Separation of n-Hexane by Molecular Sieve 5A and the Purification for HPLC use

Beom Suk Choi^{†*}, Young Man Kim, and Sun Tae Kim

**Department of Chemistry, KyungHee University, Yongin Kyunggido 449-701*

Advanced Analysis Center, KIST Seoul 131 Korea.

(Received Jan. 8, 1993)

요약 : 54% 순도의 공업용 n-헥산을 HPLC급으로 분리, 정제하였다. 분별증류법으로 분리하기 어려운 methylcyclopentane, 2-methylpentane, 그리고 3-methylpentane 등은 molecular sieve 5A 를 이용한 액체-고체 크로마토그래피법으로 분리하였다. HPLC 용매로서 엄격히 규제 받는 UV와 형광불순물은 알루미나와 실리카겔을 이용한 흡착법으로 정제하였다. 이와 같은 방법으로 n-헥산을 정제함으로써 수분, 색도(APHA), 산도, 증발잔류물, 황 및 thiophene 등의 불순물 항목을 모두 HPLC급의 규격까지 낮출 수 있었다.

ABSTRACT : Technical grade n-hexane whose purity is 54% has been purified for HPLC use. Methylcyclopentane, 2-methylpentane, and 3-methylpentane which are hardly isolated by fractional distillation were separated by the liquid-solid chromatography using molecular sieve 5A. UV and fluorescence impurities whose contents are critically regulated for HPLC solvent were removed by the adsorptive separation with alumina and silica gel. The present method also reduced the impurities of color(APHA), acidity, water, residue after evaporation, sulfur, and thiophene content, and the impurity contents were well within the specifications of HPLC solvent.

Key Words : n-hexane, HPLC solvent, molecular sieve 5A

I. 서론

n-헥산(hexane)은 UV cut-off 파장이 210nm로 짧고 또한 대표적인 비극성 용매여서 정상용리의 HPLC와

UV분광광도법에 많이 쓰이는 시약이다. 공업용 n-헥산은 순도가 약 50% 정도로 매우 낮은데, 이는 분리하기 어려운 C₆이성체들, 즉 methylcyclopentane, cyclohexane, 2-methylpentane, 3-methylpentane, 2,3-di-

methybutane등이 존재하기 때문이다. 그리고 공업용으로부터 순수한 n-헥산을 분리하여 HPLC급 용매로 사용하기 위해서는 UV 흡광도와 형광세기를 증가시키는 불순물을 제거해야만 한다. 이밖에도 HPLC에서 용량인자에 영향을 주는 수분 함량, column의 수명을 단축시키는 증발잔류물, 그리고 산도, 색도(APHA) 등도 엄격히 규제되므로 이들의 정제가 요구된다.¹⁻³

n-헥산은 특히 methylcyclopentane, 3-methylpentane과 끓는 점이 유사하여 분별증류법으로는 분리가 불가능하다. n-헥산은 메탄올과 공비증류하면⁴ 끓는 점이 50℃로 낮아지므로 C₆ 이성체로부터 분리가 가능한데, 증류 후 상층에 85%의 헥산과 15%의 메탄올이, 하층에 42%의 헥산과 메탄올이 존재하므로 메탄올의 분리가 필요하다. 그러나 n-헥산과 메탄올도 분별증류법으로는 완전한 분리가 어렵고, 분리 후 소량의 잔존하는 메탄올이 용량인자를 변화시키고, UV 흡광도를 증가시키기 때문에 이 방법으로 정제한 n-헥산은 HPLC급 용매로 사용하기에 부적합하다. 또한 공비증류법은 증류과정에서 번거롭고 시약의 손실이 많아 비경제적이다.

본 연구에서는 공업용 헥산으로부터 HPLC급의 헥산을 정제하였는데, 첫 단계로 분자체(molecular sieve)로 n-헥산을 분리하고, 흡착법으로 HPLC급으로 정제하였다. n-헥산에 존재하는 C₆ 이성체들은 모두 가지달린 탄화수소로서 직경이 5Å 이상이고 n-헥산만이 직경이 5Å보다 작으므로 분자체 5A를^{5,6} 이용한 크로마토그래피법으로 n-헥산을 분리하였다. 분리된 헥산 중의 이성체들은 GC/MS로 확인하고 GC로 정량함으로써 분리도를 측정하였다.

HPLC급으로 n-헥산을 정제하기 위해서는 알루미늄아와 실리카겔에 불순물을 흡착시켰고 정제도는 UV 흡광도를 기준하여 판정하였다. 그밖에 형광불순물, 수분, 산도, 색도, thiophene, 황산착색물질 등을 분석하고 J. T. Baker사와 Burdick and Jackson사의 HPLC규격과 비교함으로써 정제도를 판단하였다.

II. 실험

2. 1. 시약 및 초자의 세척

본 실험에 사용한 물은 이온교환수지를 통과시킨 후 subboiling한 것이다. 용기는 세척 용액(황산+ammo-

nium persulfate)에 4~5시간 담가 불순물을 용출시킨 후 물로 5회 세척하고, 200℃ 오븐에서 건조시켜 사용하였다.

분리에 사용한 분자체 5A는 일본 약리화학공업(주)의 시약급 pellet(1/16")이며 250℃에서 48시간 동안 가열함으로써 탈수시켰다. 흡착제인 실리카겔은 Wako 사제 Wako gel Q-23을, 알루미늄은 Fluka사의 neutral형 507A를 활성화시켜^{7,8} 사용하였다.

2. 2. n-헥산의 분리

250℃에서 건조시킨 분자체 5A를 질소분위기에서 75℃까지 냉각시키고, 가열밴드로서 75℃로 유지시킨 Fig. 1의 column 7, 8, 9, 10에 넣는다. 관 1을 통해 공업용 헥산을 연동 펌프로 흘려보내고 column 8을 통해 먼저 나오는 raffinate를 관 3을 통해 분리 제거한다. 이 시점에서 관 2를 통해 공업용 헥산을 다시 흘려보낸다. 이때 관 1로 흘러들어간 용액 중 분리되지 않은 잉여용액과, 관 2를 통해 들어간 용액을 column 8과 9에서 계속 분리시킨다. Column 9에서 분리가 끝난 용액은 관 4로 분리하고, 이 시점에서 관 3으로 다시 공업용 헥산을 column 9로 주입한다. 용리액을 관 5로 분리시키면서 앞에서와 같이 column 10까지 n-헥산을 흡착시킨다.

이 과정을 통해 모든 column에 순수한 n-헥산의 흡착이 끝나면, 가열 밴드로서 column의 온도를 95℃까지 올리고, EP급의 n-헥탄을 관 1을 통해 column 7로 흘려보낸다. Column 속에 들어간 n-헥탄은 n-헥산을 밀어내고 분자체 5A의 기공 속에 흡착된다. n-헥탄을 관 1로 계속 공급하여 n-헥산을 회수하고 이 과정을 column 8, 9, 10에서도 반복한다. 모든 column에서 헥산의 분리가 완료되면 수분을 제거시킨 질소기체를 column내에 주입하여 헥탄을 탈착, 분리시킨다. 분리한 n-헥산 중에 존재하는 n-헥탄은 분별증류법으로 분리한다.

2. 3. 흡착에 의한 불순물의 제거

Sintered glass filter가 부착된 28mm OD + 80cm H의 column(Fig. 2)에 활성화시킨 알루미늄아 100g을 충전시키고, 그 위에 실리카겔 100g을 충전시킨다. 정제된 용액을 받을 용기는 drying tube가 부착되어 있고, 용기 내에 건조시킨 분자체를 소량 넣는다. 연동펌

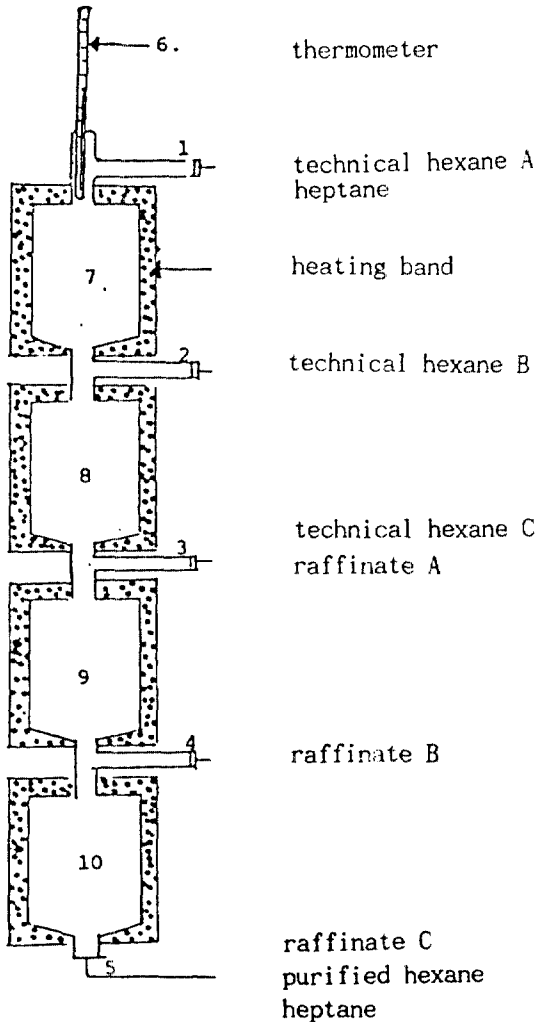


Fig. 1. Apparatus of adsorptive separation for the purification of technical grade n-hexane

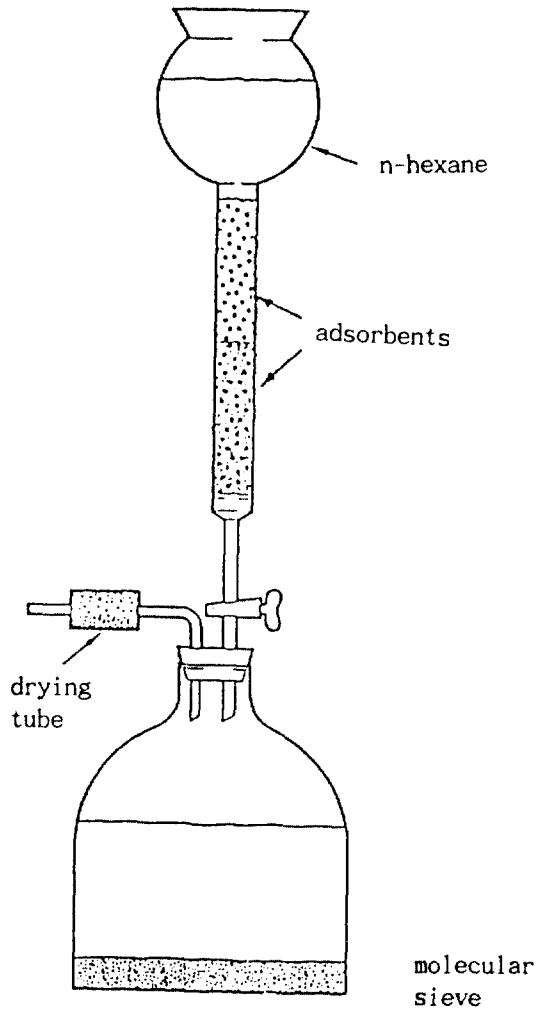


Fig. 2. Apparatus for adsorptive purification of technical grade n-hexane

프로 column 상층부로 300ml의 n-헥산을 주입하고, 처음 분획과 잔분을 제외한 220ml를 취한다.

2. 4. 시료의 분석

2. 4. 1. 기체크로마토그래피

C₆ 이성체의 분석에 사용한 기체크로마토그래프는 Hewlett Packard사제 model 5840A이며, 50 QC 3/BPI (0.33mm × 50m)의 column을 사용하였다. 검출기는 불꽃이온화 검출기를 사용하고 수소와 공기의

유출속도는 각각 30, 300ml/min이다. 운반기체로는 1ml/min의 He를, 시료는 1 μ l 취하였으며 splitting ratio는 30:1이다.

2. 4. 1. 기체크로마토그래피/질량분석법

사용한 기체크로마토그래프는 Hewlett Packard사제 model 5890이며, 질량분석기는 HP7946 mass data system이 부착된 HP5970 MSD이다. 이온 source의 압력과 온도는 1 × 10⁻⁵ torr와 180℃이며, GC/MS의 interface 온도는 150℃이다. 이온화 mode는 전자총

격법이며, 70 eV의 전자에너지로 이온화하였다. 질량의 주사범위는 40~120amu이고 주사속도는 1sec/scan이다.

2. 4. 3. 자외선분광법

먼저 blank로 사용한 물의 UV 흡광도를 1cm와 10cm의 원통형 셀을 사용하여 differential pathlength 법으로 측정하였다.⁹ Blank로 사용한 물은 milli-Q system으로 정제한 물을 subboiling한 물로서, 이 물을 blank로 사용하여 n-헥산의 UV 흡광도를 측정하고 보정하였다. 실험에 사용한 UV 분광기는 Beckman사 제 model DU-7이다.

2. 4. 4. 기타 불순물

형광불순물은 quinine을 기준하여 측정하였다.¹⁰ 들뜨기 파장은 255nm, 방출파장은 300~500nm를 주사하고, 최대 형광세기를 주는 파장과 450nm에서 불순물 함량을 측정하였다.

수분 함량은 Metrohm사의 model 630 Karl Fischer Automat로 측정하였는데, 사용한 시약은 Karl Fischer 시약(Merck cat. no. 9248)이다. 기타 불순물 중 산과 알칼리, 증발잔류물은 SEMI법, 색도는 ASTM D1209-84로 thiophene과 황 함량은 ACS법으로, 그리고 황산 착색물질은 JIS K8848방법으로 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

3. 1. 헥산의 분리

GC/MS를 이용하여 n-헥산 중에 존재하는 불순물을 확인하였다. Total ion chromatogram(TIC)에서는 n-헥산 외에 다섯 종의 불순물이 검출되었는데, TIC(Fig. 3)와 각 성분의 질량스펙트럼에서 분자이온과 조각이온의 m/e값은 다음과 같다. 괄호 안의 수치는 질량 스펙트럼의 상대세기이다. (1) 2-methylpentane [86(12), 43(100)], (2) 3-methylpentane[86(9), 57(100)],(3) n-hexane[86(88), 57(100)], (5) methylcyclopentane [84(100)], (6) cyclohexane[84(100)]. 위의 m/e값 중 methylcyclopentane과 cyclohexane에서는 분자이온과 조각이온은 같다. 또한 methylcyclopentane과 cyclohexane은 에탄을 잃은 M-28의 스펙트럼 세기도 유사하여 표준물질로 머무름 시간을 확인하였다. TIC에서 (4)의 질량 스펙트럼은 [84(26), 56(100), 41(77), 69(65), 55(28), 51(8), 57(7)]와 같은데 질량 스펙트럼만으로는 구조를 확인할 수 없었다. 그러나 분자이온과 M-15, M-28, M-29의 특성 스펙트럼으로 보아 고리화합물로 예상된다.

GC/MS로 불순물을 확인한 후 기체크로마토그램

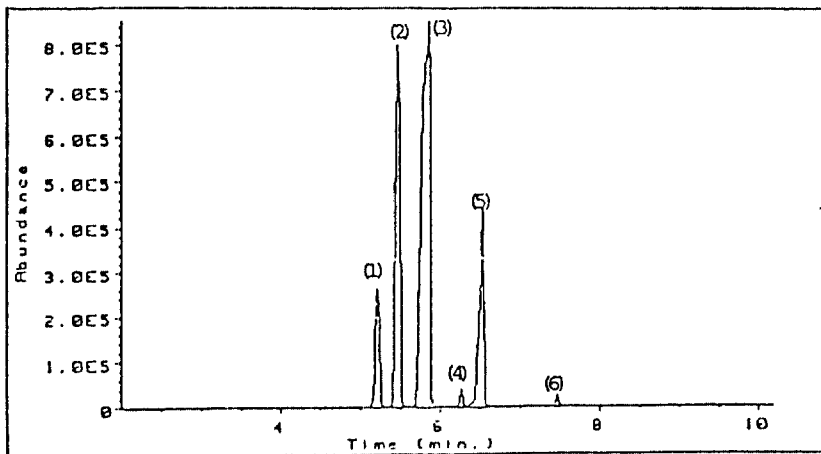


Fig. 3. Total ion chromatogram of technical n-hexane

- | | | |
|-----------------------|--------------------|-------------|
| 1. 2-methylpentane | 2. 3-methylpentane | 3. n-hexane |
| 5. methylcyclopentane | 6. cyclohexane | |

으로서 공업용 헥산의 성분을 정량하였다. 분석결과를 보면 n-헥산이 54%였으며 불순물로는 2-methylpentane 6.8%, 3-methylpentane 21.3%, methylcyclopentane 15.2%, cyclohexane 0.65%, 그리고 미확인 물질 1.0%가 존재하였다.

본 연구에서 분자체 5A를 충전한 column을 사용하여 n-헥산을 분리하였는데, 이때의 기체크로마토그램은 Fig. 4와 같다.

그림에서와 같이 주불순물이었던 2-methylpentane, 3-methylpentane, 그리고 methylcyclopentane은 거의 제거되었으며, 단지 n-헥산을 탈착시키기 위해 사용된

n-헵탄이 약 9.8% 함유되어 있었다. Fig. 4의 크로마토그램에서 methylcyclopentane과 cyclohexane 사이에 미량의 불순물이 검출되었는데, 이들은 모두 분리에 사용한 n-헵탄중의 불순물이라고 판단된다. n-헵탄은 끓는 점이 98.5°C로서 n-헥산의 끓는 점 68.8°C 보다 상당히 높아 불별증류법으로 쉽게 분리가 가능하였다. 불별증류법으로 n-헵탄을 분리한 후의 순도는 98.9%였다.

3. 2. UV 불순물의 제거

UV 흡광도는 HPLC 용매의 규격 중에서 엄격히 규제되는 불순물 항목이다. n-헥산의 UV 흡광도는 먼저 blank로 사용할 물의 흡광도를 측정하고 이를 바탕으로 하여 측정하였다.

물의 UV 흡광도는 1cm와 10cm의 원통형 셀을 사용하여 differential pathlength법으로 측정하였다. 측정 방법으로는 먼저 두 개의 셀을 사용해서 투광도를 공기를 바탕으로 측정한 다음, 물로 채워진 두 셀에서의 투광도를 측정하고 아래 식에 의거해서 물의 흡광도를 측정하였다.

$$A = \frac{-\log \frac{Tf_2}{Tf_1} + \log \frac{Te_2}{Te_1}}{l_2 - l_1} + \frac{C}{l_2 - l_1}$$

윗식에서 T는 투광도, l은 셀의 길이이며, f와 e는 각각 채워진 셀과 빈 셀을, 1과 2는 각각 1cm와 10cm를 의미한다. C는 공기와 시료의 굴절률 차이에 따른 빛의 반사량 차이를 나타내는 보정상수인데, 이 값은 250nm 이상에서는 3%, 210nm 부근에서는 1% 정도로 매우 작아 무시하였다. Blank로 사용한 물은 Milli Q system으로 정제한 물을 다시 subboiling한 후 사용하였는데, 흡광도는 200nm에서 0.018, 254nm에서 0.005, 260~300nm에서는 모두 0.005 이하였다.

Burdick and Jackson사의 HPLC 용매규격과 정제 전후의 UV 흡광도는 Table. 1과 같다. Molecular sieve 5A로 분리한 후의 UV 흡광도는 오히려 공업용의 흡광도보다 상당히 컸는데, 이는 분자체 5A와 column벽에서부터 불순물이 오염됐기 때문이라고 판단된다. 그러나 분자체 5A로 n-헥산을 분리시킨 후 알루미늄과 실리카겔로 불순물을 흡착 제거한 후의 UV 흡광도는 Burdick and Jackson사의 HPLC 규격⁷보다 상당히

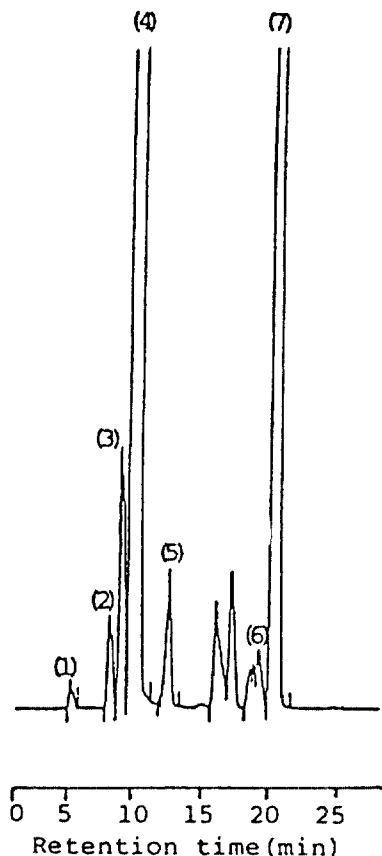


Fig. 4. Gas chromatogram of purified n-hexane
 1. 2, 2-dimethylbutane 2. 2-methylpentane
 3. 3-methylpentane 4. n-hexane
 5. methylcyclopentane 6. cyclohexane
 7. n-heptane

Table 1. UV Absorbances of n-Hexane

sample	wavelength (nm)			
	200	254	280	350
specification	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01
technical grade	0.151	0.019	0.005	0.001
after separation	0.647	0.383	0.007	0.005
alumina + silica gel	0.075	0.002	0.002	0.000

낮아져 흡착법에 의한 UV 불순물 정제가 효과적임을 알 수 있었다.

3. 3. 형광불순물

형광불순물은 quinine을 기준하여 측정하였다. Quinine의 흡수스펙트럼은 255nm와 350nm에서 최대 흡광도를 가지고 있다. 형광세기를 측정할 때 들뜨기 파장을 350nm으로 선정하면 250nm보다 약 20% 강도가 증가하지만 산란에 의한 방해영향이 있었다. 따라서 255nm를 들뜨기 파장으로 선택하여 형광불순물을 측정하였다.

공업용 헥산과 분자체 5A로 분리하고 알루미늄이나 실리카겔로 정제한 후의 n-헥산, 그리고 quinine 표준용액의 형광 스펙트럼은 Fig. 5와 같다. 공업용 n-헥산은 450nm를 기준할 때 약 1.5ppb, 최대 형광파장(약 462nm)에서는 약 0.9ppb의 형광 불순물을 가지고 있었다. 그러나 정제 후의 형광 불순물은 약 0.1ppb 이하로 거의 검출되지 않았으며, J. T. Baker사의 규격인

450nm에서 1.0ppb 이하보다 훨씬 낮았다. 또한 공업용 헥산은 450nm 이하의 파장에서는 급격히 형광세기가 증가하여 360nm와 310nm에서 최대의 형광세기를 가졌으나 정제 후에는 300~450nm 사이에서 형광불순물이 검출되지 않았다.

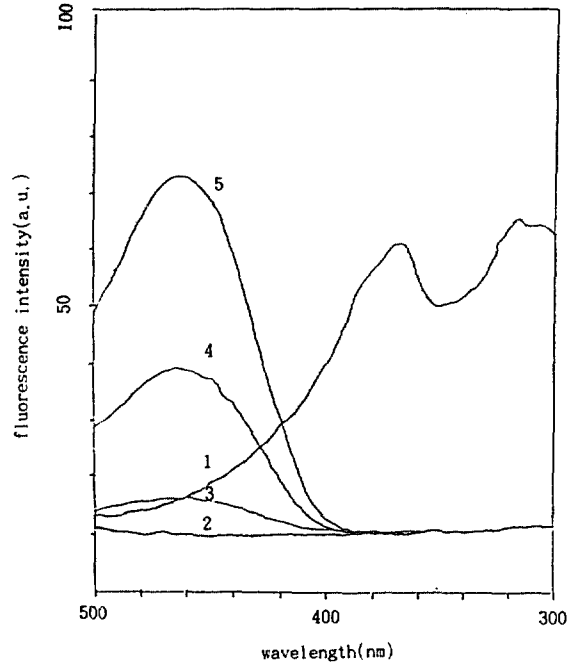


Fig. 5. Fluorescence spectra of quinine standards in several n-hexane solvents.

- 1. technical grade n-hexane.
- 2. purified n-hexane
- 3. 1 ppb quinine
- 4. 5 ppb quinine
- 5. 10 ppb quinine

Table 2. Specifications and Analytical Results of the Impurities in n-Hexane

Description	Specification of J. T. Baker	Analytical results	
		Technical	Purified
Water content, 1%	<0.01	0.023	0.010
Acidity ^a , meq/g	0.0003	0.00007	0.00003
Color(APHA)	pass test	pass test	pass test
Residue after evaporation, ppm	2.0	1.73	0.80
Sulfur compound, %	0.005	<0.005	<0.005
Thiophene	pass test	pass test	pass test

a) determined as CH₃COOH

3. 4. 기타 불순물

기타 불순물로는 수분, 산도, 색, 증발잔류물, 황, thiophene이 있는데, J. T. Baker사의 HPLC용 헥산의 규격은 Table 2와 같다. 수분 함량은 공업용 헥산에 0.023% 함유되었으나 정제 후는 0.010%로서 J. T. Baker사의 규격을 만족하였다. 수분은 알루미늄과 실리카겔에 흡착되고 또한 헵탄의 분별증류시에 자연적으로 감소된 것으로 판단된다. 그밖에 산도, 색, 증발잔류물, 황, thiophene 등은 공업용 헥산의 경우도 모두 J. T. Baker사의 HPLC 규격⁸을 만족하였으며, 이들 중 산도와 증발잔류물은 정제 후 불순물 함량이 상당히 감소하였다.

IV. 결론

54%의 순도를 갖는 공업용 헥산으로부터 HPLC급의 n-헥산을 정제하였다. 공업용 헥산에는 분별증류로는 제거하기 어려운 2-methylpentane 6.79%, 3-methylpentane 21.3%, methylcyclopentane 15.2%, cyclohexane 0.65% 등이 존재하였다. Molecular sieve 5A를 이용한 액체 고체 크로마토그래피법으로 불순물을 분리하고 n-헵탄으로 탈착시킴으로써 약 98.9%의 n-헥산을 얻을 수 있었다. 또한 공업용 헥산 중의 UV 불순물과 형광불순물은 중성의 알루미늄과 실리카겔을 이용한 흡착법으로 제거하였다. 정제 후 UV 흡광도는 200nm에서 0.075 a. u.으로 형광불순물은 0.5ppb 이하로 감소하였다. 그밖에 수분, 산도, 증발잔류물, 황산착

색물질, thiophene, 황 함량 등도 모두 HPLC 규격까지 낮출 수 있었다.

참고문헌

1. E. L. Johnson and R. Stevenson, *Basic Liquid Chromatography*, Varian, Palo Alto, CA U. S. A. (1977).
2. J. T. Baker Chem. Co. *Laboratory Reagents and Chromatography Products 1989/90 catalog* (1989).
3. Burdick and Jackson Laboratory Co., *High Purity Solvent Guide*(1984).
4. J. W. Tooke, U. S. Patent 2,368, 050, Jan. 23 (1945).
5. R. M. Dessau, U. S. Patent 4,517, 402, March 14 (1985).
6. S. Ramachandran and K. A. Venkatachalam, *Ind. J. of Tech.* **19**, 7(1981).
7. J. W. Vogh and J. S. Thomson, *Anal. Chem.* **53**(9), 1345(1981).
8. O. D. Perrin and W. L. R. Armarego, *Purification of Laboratory chemicals*, 3rd Ed., Pergamon Press, Oxford(1988).
9. T. I. Quickenden and J. A. Irvin, *J. Chem. Phys.* **72** (8), 15(1980).
10. R. A. Valapoldi and K. D. Mielenz, *A Fluorescence Standard Reference Material : quinine sulfate dihydrate*, Natl. Meas. Lab. N. B. S. Washington DC. U. S. A. Gov. Rep. Announce Index (U. S.), **80**(8), 1293(1980).