

Application News

No.G330K

Gas Chromatography

Nexis™SCD-2030에 의한 황화합물종의 감도 비교 - 등몰(equimolar) 감도 측정 -

화학발광검출기(SCD)는 검출기에 도입되는 황원자(S원자)의 수에 대해 선형적으로 응답하는 특성을 갖는 검출기입니다. 따라서 다른 황화합물종에서도 같은 S원자수(몰 수)가 SCD에 도입될 경우 같은 감도를 갖는다는 사실이 알려져 있습니다. 또 화합물 중에 유황원자가 2, 3개 존재하는 화합물종에 대해서는 그 황원자의 수에 따라 2배, 3배로 선형에 감도를 가집니다.

이러한 SCD의 등몰감도 특성을 이용하여 화합물 구조가 불분명한 황화합물에 대해서도 정량을 실시할 수 있습니다. 예를 들어 시료 중의 총유황 원자량을 측정하는 정량방법 등에 응용되고 있습니다.

본 Application News에서는 Nexis™SCD-2030을 이용하여 복수의 황화합물에 대해 등몰감도 특성을 조사한 결과를 소개합니다. 또, 유황에 대한 선택적 고감도 검출기(FPD(S))와 비교한 분석 결과를 소개합니다.

Y. Nagao

■ 황화합물 혼합 표준 시료

다양한 유황계 화합물을 준비하여 메탄올 용액에 칭량하여 3종의 혼합 표준시료를 조제하였습니다(표 2). 또한 표2에 각각의 분자구조 중 S원자수를 나타냅니다. 그림 1은 각 혼합 표준시료를 측정하여 얻은 크로마토그램입니다.

■ 상대등몰 농도

표준시료의 각 화합물의 몰수를 계산하여 몰감도를 계산하였습니다. 그리고, 분자내 S원자수 1개의 diisopropyl sulfide (DIPS)의 몰감도를 기준으로 하여, DIPS에 대한 상대몰감도를 산출하여(식 1), 표 2에 n=6에 있어서의 평균치를 나타냅니다. 표에 나타난 상대몰감도가 분자 내 S원자수와 가까울수록 등몰감도 특성이 양호하다고 할 수 있으며, 이번 결과에서도 각 화합물종에서 양호한 결과를 얻었습니다.

$$\text{상대몰농도} = \frac{\text{피크면적/몰수}}{\text{DIPS 피크면적/DIPS 몰수}} \quad (\text{식 1}).$$

표 1. 장치구성 및 분석조건

Model	: Nexis GC-2030/AOC-20i
Injection Volume	: 0.5 µL
Injection Temp.	: 220 °C
Injection Unit	: SPL (Sulfinert Coating)
Injection Mode	: Split
Split Ratio	: 1:50
Carrier Gas	: He
Carrier Gas Control	: Linear velocity 30 cm/sec
Purge Gas	: 3.0 mL/min
Column	: SH-Rtx™ -1 (30 m X 0.25 mm I.D., 0.25 µm)
Column Temp.	: 50 °C(3.5 min) – 30 °C/min – 200 °C - 25 °C/min – 250 °C(2 min)
Detector	: 화학발광검출기(SCD)
Interface Temp.	: 200 °C
Furnace Temp.	: 850 °C
H ₂ Flow rate	: 100 ml/min
N ₂ Flow rate	: 10 ml/min
O ₂ Flow rate	: 12 ml/min
O ₃ Flow rate	: 25 ml/min

표 2. 황화합물 혼합 표준시료 (각 10 µg/mL in MeOH)

Mix	Compounds	b.p. (deg.)	S 원자수	상대 몰 농도 평균값(n=6)
1	Thiophene	84	1	0.89
	S-methyl thioacetate	98	1	0.95
	Diisopropyl sulfide	121	1	1.00
	Dimethyl trisulfide	170	3	3.12
	Diallyl disulfide	185	2	1.86
2	Propylene sulfide	73	1	0.90
	Dibutyl disulfide	117	2	1.95
	1,4-thioxane	147	1	1.18
3	Dimethyl disulfide	110	2	2.12
	Allyl sulfide	139	1	1.12
	Allyl isothiocyanate	148	1	0.96

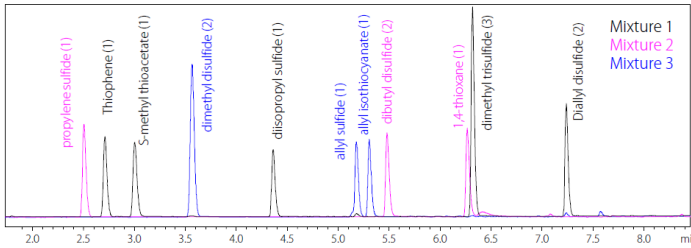


그림 1. 황화합물 표준시료(10 ug/mL in MeOH) 크로마토그램

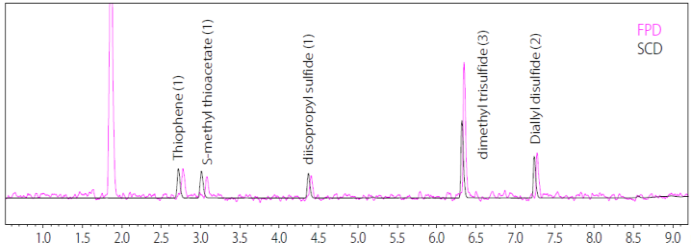


그림 2. Mixture 1에 대한 FPD(S), SCD의 크로마토그램 비교

■ FPD(S)와의 비교

선택적 고감도 검출기 FPD(S)에서도 동일 시료를 같은 주입 조건으로 분석하였습니다. 그림 2는 Mixture 1에 대한 FPD와 SCD의 피크를 겹쳐서 비교한 크로마토그램입니다. 양쪽 모두 황화합물에 대한 선택적 고감도 검출기이지만 검출기 간의 화합물에 대한 상대감도는 다르게 나타납니다.

■ 황(S) 원자수에 대한 감도 직선성

표 2에서는 얻은 결과를 이용하여 그림 3에 분자 내 S원자수에 대한 상대물감도의 관계를 나타냅니다. 여기서 근사직선을 작성할 경우 계수(기울기)가 1에 가까울수록 분자 내 S원자수는 다른 화합종에 대한 등물감도 특성이 양호하다고 할 수 있습니다. 근사직선의 계수는 약 1.0325이며 분자 내 S원자가 여러 개 존재하는 화합물 간에 양호한 등물감도 특성이 있음을 확인할 수 있습니다.

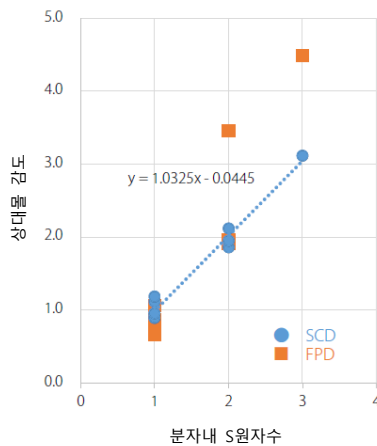


그림 3. 분자내 S원자수에 대한 감도 직선성

■ 상대물감도의 Radar Chart

분자내 S원자가 하나의 화합물에 대해서 상대물감도를 시각화하기 위해서, diisopropyl sulfide의 몰감도를 1로 하였을 경우에, 그 외 화합물에 대한 몰감도를 나타낸 Radar Chart를 작성하였습니다(그림 4). FPD와 비교하여도 양호한 상대물감도를 가지는 것을 시각적으로 확인할 수 있습니다.

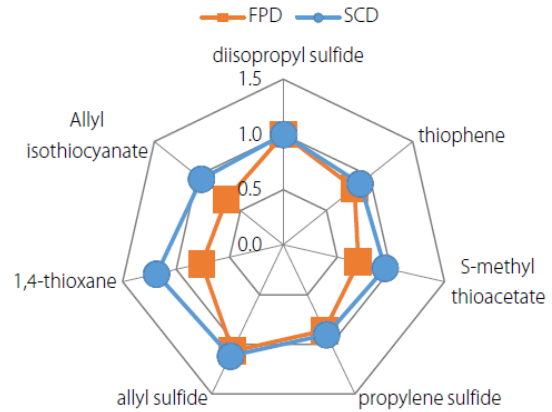


그림 4. 분자 내 S 원자가 1인 화합물의 상대물감도의 Radar Chart

■ 고찰 및 정리

Nexis SCD-2030을 이용하여 복수의 황화합물에 대한 등물감도 특성을 조사하였습니다. 등물감도는, 각 화합물의 몰감도를 계산하여 diisopropyl sulfide를 기준으로 상대물감도를 산출하여 확인하였습니다.

분자 내 S원자수가 1, 2, 3인 화합물에 대하여 양호한 등물감도의 특성을 확인할 수 있었습니다. 이러한 점에서 Nexis SCD-2030을 이용함으로써 미지의 황화합물의 근사적인 정량과 시료 중의 총 유황량을 정량할 수 있다는 것이 시사됩니다.

실제, 미지의 유황 화합물의 정량이나 총 유황량의 정량에 응용할 때는 주입 오차 등에 의한 GC로의 주입량 오차와 GC 조건에 의한 검출 감도의 제한 등을 고려하여야 합니다. 이미 알고 있는 황농도의 시료로 분석을 실시하여 정량값을 확인할 것을 권장합니다.