

기체-액체 크로마토그래피에 의한 농작물 중 유기인제 잔류농약의 동시 분석에 관한 연구(제 2 보). 모세관 컬럼에 의한 분리

金宅濟[†] · 魚淵愚 · 金榮相*

한국과학기술원 화학분석실

*고려대학교 문리대학 화학과

(1986. 11. 13 접수)

Studies on Simultaneous Analysis of Organophosphorus Pesticide Residues in Crops by Gas-Liquid Chromatography (II). Separation of Pesticides by Capillary Column

Taek-Jae, Kim[†], Yun-Woo Eo, and Young-Sang Kim*

Chemical Analysis Lab., Korea Advanced Institute of Science and Technology, Seoul 131, Korea

*Department of Chemistry, Korea University, Choong-Nam 320, Korea

(Received November 13, 1986)

요 약. 모세관 컬럼의 기체-액체 크로마토그래피로 11종의 유기인제 잔류 농약을 분석하기 위한 최적 분리를 검토 하였으며 시료 도입시 주입방식과 기화관의 종류에 대한 조사도 하였다. 분리 방식(split mode)으로 기화관은 석영솜을 충전한 관에서 봉우리 높이에 대한 재현성이 가장 좋았다. 농약의 최적 분리를 주는 모세관 컬럼은 SE-54 보다 SE-30(25m)이었고 온도상승방식은 200°C에서 230°C까지 5°C/min로 승온시켜 5분간 유지하고 270°C까지 10°C/min로 승온해서 5분간 등온을 유지하였다. 또한 각 농약의 머무른 시간의 상대표준편차는 $\pm 0.19\%$ 이하의 좋은 결과를 보였다.

ABSTRACT. The optimum resolution condition of 11 organophosphorus pesticides by gas-liquid chromatography was studied using a capillary column. The injection modes and types of vaporization tubes were evaluated in relation to pesticide analysis. The best reproducibility of peak heights of pesticides was obtained by the split mode with the vaporization tube packed with quartz wool. A 25m SE-30 capillary column provided better resolution than SE-54 column for their optimum resolution. The column at 200°C initially was heated by 5°C/min to 230°C, followed by 10°C/min to 270°C, and the temperatures were held constant for 5 minutes at 230°C and 270°C, respectively. The relative standard deviations of their retention times were less than 0.19%.

서 론

본 연구에서는 제 1 보¹⁾의 농작물로부터 잔류 농약의 용매추출과 방해성분들을 분리제거하는 연구에 이어서 11종의 유기인제농약(환경청고시 제81-5호('81.3.16)로 규제)을 모세관 컬럼의 기체-액체크로마토그래피(GC)로 동시에 분리하는

실험 조건들을 검토하고자 한다.

잔류농약의 분석에 널리 사용되고 있는 GC는 컬럼에서 농약의 분리, 분석뿐만 아니라 농작물로부터 농약을 추출해낼 때 같이 따라 나오는 방해성분들을 분리하여 준다. 아울러 감도와 선택성이 좋은 검출기를 이용하면 함량이 대단히 적은 농약을 확인, 정량하기에 좋은 방법이다.

잔류농약을 GC로 분석하기 위해 종전에는 극성이 다른 액체상으로 만들어진 충전컬럼(packed column)을 주로 사용하여 왔다.^{2,9} 최근에 사용되기 시작한 모세관 컬럼에 비해 충전컬럼은 이론단수가 작고 머무른 시간이 길어서 분리도가 나쁘다. 또한 컬럼과 온도에 의해 분석성분의 흡착 및 분해현상이 생기며, 감도가 낮은 결과들을 주는 제한점을 가지고 있다. 특히 충전컬럼에 의한 농약의 흡착 및 분해현상으로서 유기인제인 phorate, disyston 및 malathion에 대해 그 들감응(response)과 컬럼온도와와의 관계가 검토, 보고된 바가 있다.^{2,7}

따라서 농약중에는 열적인 안정도가 나쁜것이 있으므로 이들 농약이 함유되어 있는 시료를 동시에 분석할 때는 충전컬럼보다 모세관컬럼을 사용하는 것이 유리하며 분리도를 증가시키는 면에서도 크게 도움이 된다. 모세관컬럼을 사용하여 유기인제 농약을 분석하는 연구가 최근에 보고된 바를 소개하면 Krijgsman 등¹⁰은 59종의 유기인제에 대하여 SE-30의 액체상이 피복된 50m 유리 모세관 컬럼에서의 머무른 시간을 구하였고 그중 21종의 혼합물을 분리하는 연구를 하였다. Stan^{11,12}은 식품중 잔류된 23종의 유기인제 농약을 20m의 SE-54 유리모세관 컬럼을 사용한 GC-Mass spectrometer로 분리, 확인하였다.

Hild 등¹³은 채소류에서 26종의 유기인제와 그들의 대사물을 DEGA(diethylene glycol adipate)가 피복된 길이 25m의 유리 모세관 컬럼으로 분석하였다. 또한 최근에 Stand 등¹⁴은 과실류와 채소류에 잔류된 83종의 농약을 SP-2100과 OV-17로 피복된 두가지 용융 실리카 모세관 컬럼으로 분리하여 ECD(electron capture detector)와 NPD(nitrogen phosphorus detector)로 검출하였다. Ripley 등¹⁵도 유기인제를 포함한 194종의 농약과 그들의 대사물에 대하여 길이 15m의 SE-30 모세관 컬럼에서 상대 머무른 시간에 관한 자료를 얻은 바 있다.

이상에서 본 바와 같이 모세관 컬럼을 이용하면 분리를 향상시킬 수 있어서 비슷한 구조를 가지는 농약 분석에 이 컬럼이 유용하게 이용되었다. 모세관 컬럼은 여러가지가 제작, 판매되고

있으므로 쉽게 구입하여 사용할 수 있으나 값이 비싸고 또 조작에서 큰 숙련도를 요구하므로 사용에서 많은 제한을 받는다. 본 연구에서는 이미 보고된 많은 연구 결과들을 검토하고, 기초로 하여 국내에서 사용되고 있는 11종의 유기인제 농약을 동시에 분석하기 위한 분리조건을 찾고자 하며 이 연구가 다음에 이어지는 제3보의 실제분석에 기초자료가 되도록 하고자 한다.

실 험

기 기

(1) 기체 크로마토그래프.

Varian Vista 6000과 6500을 사용하였고 검출기로 열이온 특성 검출기(TSD 또는 NPD, Varian Inc.)와 Vista 402 크로마토그래프 데이터 시스템을 사용하였다.

(2) 분리컬럼.

충진 컬럼(OV-17): Chromosorb W, A/W DMCS(60-80 메쉬)에 OV-17를 3%되게 피복하여 4m×4/1" o.d. 유리관에 충전하였다.

모세관 컬럼(immobilized SE-30): 용융 실리카 모세관 컬럼으로 12m, 25m 길이에 내경이 0.32mm인 관에 필름 두께 0.5 μ m로 피복된 것(Varian Inc.)과 50m 길이에 내경이 0.22mm인 관에 필름두께 0.25 μ m로 피복된 것(Varian Inc.)을 사용하였다.

모세관 컬럼(immobilized SE-54): 용융 실리카 모세관 컬럼으로 25m 길이에 내경이 0.32mm인 관에 필름두께 0.5 μ m로 피복된 것(Varian Inc.)을 사용하였다.

(3) 시료 도입 장치.

분리방식으로서 기화관은 Varian Inc.의 empty tube, frit tube, baffle tube, packed tube 등을 사용하였다.

표준농약 및 시약

유기인제 표준농약 11종은 제 1보에서와 같이 미국 환경보호청에서 제공받은 것이고 triphenyl phosphate는 특급이고 용매인 n-hexane은 nano-grade의 잔류농약 분석용이었다.

실험 방법

(1) 농약의 표준 용액.

각표준 농약들을 다음과 같이 무게를 취하여 n-hexane에 녹인 다음 부피 플라스크에 100ml로 정확히 만들었다. 다시 이 용액 10.0ml을 피펫으로 취하여 100ml로 묽혀서 작업용액을 만들었다.

Diazinon	12.7mg	Disulfoton	16.4mg
Methyl parathion	13.9mg	Fenitrothion	12.8mg
Malathion	24.1mg	Fenthion	11.9mg
Parathion	10.1mg	Chlorfenvinphos	18.5mg
Phenthoate	23.8mg	Phosmet	32.0mg
EPN	16.4mg		

위의 용액을 각각 1.0ml씩 취하고 실제 시료 분석에서 내부 표준물로 사용하는 triphenyl phosphate를 10 μ g/ml 되게 녹여 만든 n-hexane 용액 2.0ml를 취하여 둥근바닥 플라스크에 넣고 40°C 물 중탕에서 회전 증발기로 n-hexane을 날려 보냈다. 이 찌꺼기에 n-hexane 5.0ml를 정확히 가한 다음 완전히 녹여 GC에 주입하는 용액으로 사용하였다.

(2) 기체 크로마토그래프의 작동 조건. 크로마토그래프의 시료 주입부 온도는 280°C, 검출기 온도는 300°C로 유지하였으며, SE-30 모세관 컬럼(12m)에서 오븐온도는 150°C에서 5°C/min 속도로 230°C까지 상승시킨 후 5분간 유지하였고, 다시 270°C까지 15°C/min으로 상승시켜 5분간 유지하면서 크로마토그램을 그렸다. SE-30 컬럼(25m)에서는 200°C에서 시작하여 5°C/min 속도로 230°C까지 상승시키고 5분간 유지시켰으며, 다시 10°C/min 속도로 270°C까지 상승시켜 5분간 유지시켰다. SE-30 컬럼(50m)에서는 150°C에서 5°C/min 속도로 225°C까지 상승시키고 10분간 유지시킨 다음 15°C/min 속도로 270°C까지 상승시켜 10분간 유지시켰다. SE-54 모세관 컬럼(25m)에서는 150°C에서 시작하여 5°C/min 속도로 200°C까지 상승시키고 즉시 10°C/min 속도로 270°C까지 상승시켜 2분간 유지시키면서 크로마토그램을 그렸다.

OV-17 충전 컬럼에서는 오븐 온도를 200°C에서 시작하여 10°C/min 속도로 270°C까지 상승시켜 10분간 유지시키면서 크로마토그램을 얻었다.

그리고 컬럼이나 검출기에서 각종 기체의 유속을 다음과 같이 조정하였다. 운반기체 헬륨은 2ml/min, 격막셋기 유속은 3ml/min, 분리기 배기 유속은 40ml/min, 보충 기체 유속은 30ml/min으로 하였다. TSD에서 공기의 유속은 175ml/min이고 수소의 유속은 4.5ml/min으로 하였다

결과 및 고찰

시료 도입 시스템

모세관 컬럼을 사용하여 분석할 때는 컬럼의 시료 용량이 적고(ng 정도) 운반기체의 속도도 느리며(0.5~4ml/min) 얻은 크로마토그램에서의 봉우리가 예리하기 때문에 시료를 컬럼에 도입하는 기술도 여러가지가 이용되며, 도입 조건의 선택 및 조절이 필요하다. 도입기술로는 분리 방식(split mode)과 비분리 방식(splitless mode)들이 이용된다.^{16,17} 주입방식은 컬럼의 시료용량, 컬럼의 내경, 액체상의 피막두께, 운반기체의 유속, 컬럼길이, 조작조건, 분석성분의 함량, 분석성분의 열적 안정도 및 용매의 성질등을 고려하여 선택하게 된다.

본 연구에서는 시료도입 조작이 용이하고 시료와 용매 종류에 구애받지 않는 분리방식을 선택하였다. 분리방식을 이용할 때는 비휘발성 물질이 분리에 미치는 영향을 방지하기 위하여 충분한 열이 잘 전달되어 시료를 순간적으로 기화시키고 기화된 시료가 운반기체와 균일하게 혼합되어야 한다. 그런데 본 연구의 유기인제 농약들은 분자량과 극성이 서로 다른 것들이므로 기화관의 생김새나 열용량이 분석결과에 크게 영향을 미친다. 이에 Varian Inc.에서 제작, 시판하고 있는 4가지 기화관을 사용하여 농약의 분리된 봉우리 모양과 재현성을 검토하였다.

사용한 기화관은 Fig. 1에서 보여주는 것과 같은 empty tube, frit tube, baffle tube 및 packed tube이었다. 각관을 사용하여 11종의 유기인제를 3회 분석하였으며 각 농약의 평균 봉우리 높이를 parathion에 대해 상대적인 값을 구하였고 재현성을 보기 위하여 상대표준편차도 계산하였다(Table 1).

상대적인 봉우리 높이는 각 기화관의 종류에

Table 1. Peak height ratios and relative standard deviations of 11 pesticides by various tubes (n=3)

pesticides	tube type							
	empty		frit		baffle		packed	
	I	II	I	II	I	II	I	II
diazinon	0.67	5.5	1.01	5.8	0.72	27.2	0.78	1.1
disulfoton	0.96	5.3	1.26	5.4	0.72	20.3	1.06	0.8
methyl parathion	0.91	6.4	1.18	4.0	0.98	14.6	0.94	2.6
fenitrothion	0.86	4.8	1.20	3.5	1.04	15.4	0.96	2.0
malathion	0.93	5.1	0.88	2.7	0.69	22.5	0.69	1.1
fenthion	0.80	5.2	0.96	6.0	0.93	16.4	0.90	1.3
parathion	1.00	8.8	1.00	5.6	1.00	17.7	1.00	0.9
chlorfenvinphos	0.46	5.1	0.73	2.2	0.13	36.8	0.37	3.0
phenthoate	0.54	6.3	0.57	2.1	0.42	10.5	0.60	0.8
phosmet	0.72	2.3	0.73	2.5	0.32	10.4	0.49	0.6
EPN	1.07	0.1	1.02	1.2	0.43	13.2	1.26	1.1
mean		5.0		3.7		18.6		1.4

I. peak height ratios of pesticide to parathion. II. relative standard deviation, %.

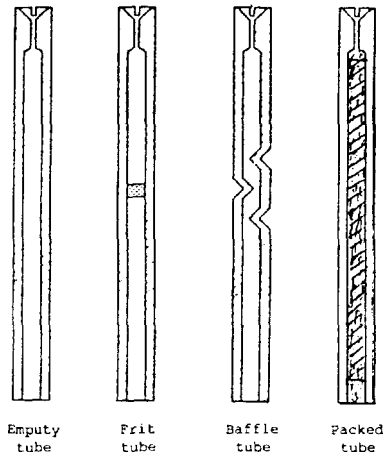


Fig. 1. Various vaporization tubes.

따라 각기 다르게 나타나므로 이로써 어떤 결론을 유도해 낼수는 없었다. 다만 각 봉우리 높이에 대한 표준편차는 packed tube에서 다른 관보다 훨씬 적게 나타나고 있어서 재현성이 좋게 시료가 도입되고 있음을 알 수 있다. 이런 현상을 보여주는 이유는 유기인계 농약들의 끓는 온도가 상당히 높으므로 열전달을 잘해주는 충전제의 영향에 기인되는 것으로 생각된다. Packed tube에 채워진 충전제는 silyl 시약으로 처리된 석영솜이다. 이들 결과들이 다른 농약 시료를 분

석한 Freeman의 결과¹⁸에 비하여 약간은 높게 나타나지만 다른 기화관들에 비해 우수한 결과의 경향과 잘 일치하고 있다.

모세관 컬럼에 의한 분리

얼마전까지 잔류농약을 GC로 분석하기 위해서는 충전 컬럼이 주로 사용되었다. 모세관 컬럼이 개발되면서 부터 좋은 분리물 이용하기 위하여 복잡하고 다양하며 비슷한 성질들을 가지고 있는 잔류농약분석에 많이 사용되고 있다. 본 연구에서도 유기인계 잔류농약분석에 모세관 컬럼을 장치한 GC를 사용하였다.

모세관 컬럼에 의한 농약의 분리를 충전 컬럼과 비교하기 위하여 충전에 널리 사용되어 왔던 OV-17 충전 컬럼으로 11종의 유기인계 농약을 분리하였다(Fig. 2). 크로마토그램에서 아홉개의 봉우리는 확인할 수 있으나 그중 일부는 바탕선과 완전분리가 안되거나 봉우리 어깨를 보이고 있다. 머무른 시간으로 4.5분과 6.6분 근처에서 겹치고 있어서 해당 농약분석에는 큰 오차가 수반된다. 따라서 이들을 정확히 분석하려면 다른 컬럼을 사용하여 다시 한번 더 분리해야 하는 번잡성이 있다.

이런 이유로 해서 11종의 유기인계농약을 동

Table 2. Relative retention times of pesticides to parathion by two columns.

Pesticides	SE-30 (25m)	SE-54 (25m)	reference*
diazinon	0.682	0.697	0.76
disulfoton	0.720	0.701	0.76
methylparathion	0.831	0.831	0.85
fenitrothion	0.914	0.923	0.93
malathion	0.934	0.969	0.98
fenthion	0.988	0.992	0.99
parathion	1.000	1.000	1.00
chlorfenvinphos	1.178	1.145	1.12
phenthoate	1.191	1.149	—
triphenyl phosphate	1.793	1.555	—
phosmet	1.911	1.613	1.64
EPN	1.960	1.628	—

* B. D. Ripley and H. E. Braun, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 66, 1084 (1983).

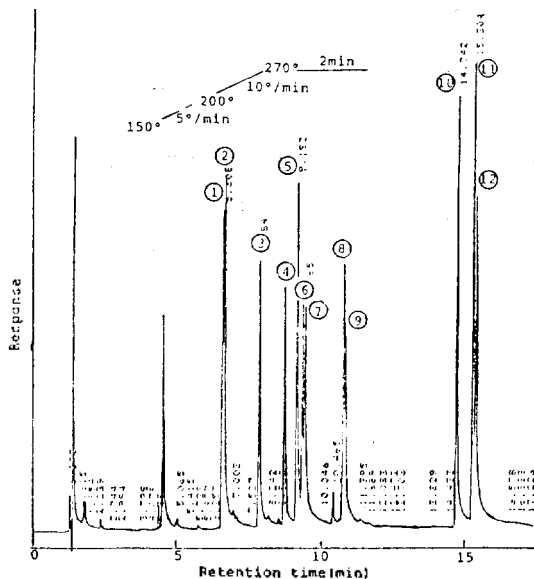


Fig. 6. NPD chromatogram of 11 organophosphorus pesticides by SE-54 column; 25×0.32mm i.d., peak identity same as Fig. 4.

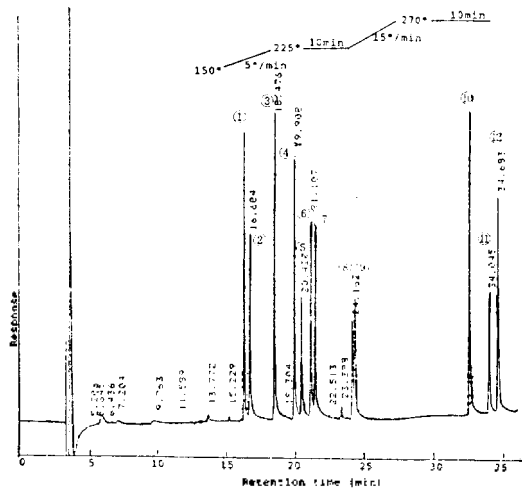


Fig. 5. NPD chromatogram of 11 organophosphorus pesticides by SE-30 column; 50m×0.22mm i.d., peak identity same as Fig. 4.

고 있다.

좀 더 자세한 머무른 시간을 비교하기 위하여 기준농약으로 흔히 사용되는 parathion 을 기준으로 한 상대 머무른 시간을 계산하였다 (Table 2). 여러가지 액체상의 충전결럼으로 분리한 실험에서 상대 머무른 시간을 구하여 보고한 자료들은 비교적 많이 있으나^{19~21} 모세관 결럼의 경

우는 몇가지 되지 않고 농약 종류도 다 포함하고 있지 않아서 자세한 비교는 할 수 없었다.¹⁵ GC 결럼의 승온방법이 연구팀 마다 다르기 때문에 얻은 자료들도 실험실간에서는 차이가 나서 정확히 비교할 수 없지만 성분별 용리순서의 정보만 얻을 수 있다. 본 연구에서 GC 결럼의 승온 방식은 SE-30(25m)의 경우에 200°C에서 230°C까지 5°C/min로 상승시키고 5분간 등을 유지한 후, 10°C/min로 270°C까지 재차 상승시키고 5분간 등을 유지하며, SE-54 모세관 결럼(25m)에서의 승온 조건은 150°C에서 200°C까지 5°C/min로 상승시키고 270°C까지 10°C/min로 상승시킨 후 2분간 유지시킨 결과가 농약 분리 및 분석 시간에서 최적 조건임을 확인하였다. Table 2에서 보면 농약들이 용리되고 있는 순서는 SE-30이나 SE-54에서 같고 상대머무른 시간 변화도 대부분 비슷하다. 그러나 나중에 나오는 triphenyl phosphate, phosmet 및 EPN 등은 상당히 다르게 나타났다. 즉, SE-30에서 phenthoate가 용리되고 나서 위의 세가지 성분이 SE-54보다 더 늦게 나오고 있다. 이 두 결럼의 결과는 방해물의 확실한 확인을 위한

Table 3. Repeatability of retention times for 11 organophosphorus pesticides on SE-30 capillary column ($n=6$)

pesticides	mean retention time, (min)	standard deviation	coefficient of variation, %
diazinon	5.309	0.010	0.18
disulfoton	5.605	0.011	0.19
methyl parathion	6.463	0.012	0.18
fentirothion	7.112	0.012	0.17
malathion	7.268	0.013	0.18
fenthion	7.690	0.012	0.16
parathion	7.853	0.013	0.16
chlorfenvinphos	9.180	0.015	0.16
phenthoate	9.279	0.013	0.14
phosmet	14.885	0.012	0.08
EPN	15.263	0.010	0.07

방법에 도움을 줄 수 있다고 생각된다.

크로마토그래피의 용리

SE-30이나 SE-54 컬럼에서의 유기인제농약의 용리순서를 살펴보기 위해 각 농약의 화학적 구조가 dialkylphosphate, thiophosphate이나 dithiophosphate 이고 인산 에스테르로서의 알코올의 구조가 다양하기 때문에 농약의 용리순서를 정확히 예측할 수가 없다. 그러나 구조가 비슷한 몇가지 농약에서 살펴보면 dimethylthiophosphate로서 methyl parathion, fentirothion 및 fenthion 이 있고 diethylthiophosphate로서 parathion 과 diazinon 을 들 수가 있다. 또한 인산 에스테르로서의 페놀 유도체의 구조는 methyl parathion 에서는 *p*-nitro 기 이고 fentirothion 에서는 *p*-nitro *m*-methyl 기이며, fenthion 에서는 *p*-methylthio *m*-methyl 기의 구조를 가지고 있다. Methyl parathion 의 구조와 비교해서 parathion 에서는 diethyl thiophosphate 만이 다르고 나머지 골격구조는 같다. Diazinon 에서는 parathion 구조에 비해 hydroxypyridine 유도체이다. 이러한 부분적인 화학적 구조의 상이성과 농약 용리 순서와의 관계를 살펴보면 같은 dialkyl thiophosphate 화합물에서 치환기가 다른 페놀 유도체의 농약과 컬럼 액체상과의 분자간 인력은 소수성(hydrophobicity)의 크기 차례대로 용리 되었음을 알 수 있다.

또한 페놀 유도체간의 구조가 다른 농약의 크기성질(capacity factor)은 dimethyl 보다 diethyl thiophosphate 의 소수성에 기인되는 크기성질보다 작은 값을 나타냈다고 판단된다. 그러나 diazinon 의 경우에는 위의 결과와 상반되는 관계를 보여 주었는데 이는 페놀 유도체보다 hydroxy pyridine 유도체에서 친수성(hydrophilicity)이 크게 작용하였다고 생각된다.

머무른 시간의 재현성

Ripley 등¹⁶은 SE-30 컬럼(15m)을 사용하여 유기염소계, 유기인계 및 유기 질소농약등 194 종의 농약들을 parathion 에 대한 머무른 시간을 구하여 보고 하였다. 그 보고에는 본 연구의 분석 대상인 11종의 유기인계 농약중 phenthoate 와 EPN 을 제외한 9종에 관한 자료가 제시되고 있다. Diazinon 과 phosmet 를 제외한 다른 6가지 농약에서는 상대머무른 시간과 용리순서가 본 연구의 결과와 같았다. 그러나 본 연구에서는 diazinon 과 disulfoton 간의 분리가 더 좋음을 알 수 있었다. 이유는 모세관 컬럼의 내경 및 길이, 액체상의 두께 및 만드는 방법, 그리고 승온방식등의 차이에 있는 것으로 생각된다.

각 농약의 확인은 머무른 시간에 의하여 이루어지는 것이므로 머무른 시간의 변화폭이 좁을수록 신빙성있는 정성분석을 할 수 있고 이로서 정량분석도 가능한 것이다. 따라서 같은 조건으로 여러번 분석한 결과들이 재현성있게 나와야 하는데 이를 알아보려면 편차범위를 구해야 한다. 컬럼의 사용회수에 따른 조건의 변화로 인한 머무른 시간 차이를 보정하여 주기 위하여 내부표준물을 첨가해야 하는데 본 연구에서는 triphenyl phosphate 을 선택하였다. Triphenyl phosphate 는 11종의 유기인제농약과 머무른 시간이 겹치지 않고 열적인 안정도도 비슷하여 적당한 것으로 생각된다. 같은 조건으로 6회 분석하여 각 농약별로 머무른 시간의 평균값과 표준편차 등을 구하였다(Table 3).

Table 3에서 보면 가장 큰 표준편차를 나타낸 것이 chlorfenvinphos 의 0.015 분으로 모든 농약에서 재현성 있는 머무른 시간을 보여주었다. 표준편차에서 약간의 변화는 액체상과 성분의 중

류에 의해 얻어지는 봉우리의 모양이나 농도에 의해 영향을 받는다. Ripley 등¹⁵이 얻은 표준편차도 0.01 분 정도였으며, 본 연구결과와 비슷하였다. 이 정도의 표준편차를 고려 한다면 분리가 가장 나쁜 chlorfenvinphos와 phenthoate의 경우 머무른 시간 차이가 0.1 분이었으므로 이들을 확인하는데 아무런 문제가 없을 것으로 생각된다.

결 론

모세관 컬럼을 사용한 GC로 11종의 유기인제 농약을 동시에 분석하기 위한 각 농약의 최적 분리 및 내부 표준물의 선택을 검토한 결과를 다음의 결론으로 요약할 수 있다.

(1) 시료용액의 주입은 분리방식을 택하였고 이때 기화관은 네 형태의 관중 석영섬을 충전한 관과 frit 관이 농약별 봉우리 높이의 비가 큰 값을 보였으나 그의 재현성에서는 충전한 관이 더 우수한 결과를 주었다.

(2) 농약의 분리 컬럼에서 충전 컬럼보다 모세관 컬럼이 더욱 좋은 분리를 나타냈으며, 모세관 컬럼중 SE-54 보다는 SE-30에서 좋았고 길이는 25m로도 농약별로 충분히 분리할 수 있었다.

(3) SE-30 GC 컬럼의 승온방식은 200°C에서 230°C까지 5°C/min로 상승시키고 5분간 등온으로 유지한 후 10°C/min로 270°C까지 재차 상승시키고 5분간 등온 시킨 분석 결과가 농약별 분리와 용리시간에서 최적 조건이었다.

(4) 11종 농약과의 분리, 머무른시간 및 검출기의 선택성과 감도를 검토한 결과 triphenylphosphate가 내부표준물로서 가장 적합하였다.

(5) SE-30 모세관 컬럼을 사용하여 얻은 각 농약별 머무른 시간의 변화폭으로서 상대표준편차가 $\pm 0.19\%$ 이하의 값을 보였으며, 이 범위내에서 정확히 정성분석을 수행할 수 있었다.

인 용 문 헌

1. 金宅濟, 魚淵愚, 金榮相, 大韓化學會誌, 30

- (5), 465 (1986).
2. W. L. Winterlin and R. F. Moseman, *J. Chromatogr.*, **153**, 409 (1978).
3. G. L. LeBel, *et al.*, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **62** (2), 241 (1979).
4. L. J. Carson, *ibid.*, **64**(3), 714 (1981).
5. P. T. Holland and T. K. McGhie, *ibid.*, **66**(4), 1003 (1983).
6. M. A. Luke, J. E. Froberg, G. M. Doose, and H. T. Masumoto, *ibid.*, **66** (5) 1187 (1983).
7. I. M. Haniff and R. H. Zienius, *J. Chromatogr.*, **264**, 33 (1983).
8. A. R. C. Hill, *et al.*, *Analyst*, **109**, 483 (1984).
9. H. B. Lee, L. D. Weng and A. S. Y. Chau, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **67**(3), 553 (1984).
10. W. Krijgsman and C. G. van de Kamp, *J. Chromatogr.*, **117**, 201 (1976).
11. H. J. Stan, *Chromatographia*, **10**, 233 (1977).
12. H. J. Stand, *Z. Lebensm-Unters-Forsch*, **164**, 153 (1977).
13. J. Hild, E. Schulte, and H. P. Thier, *Chromatographia*, **11**, 397 (1978).
14. H. J. Stand and H. Goobel, *J. Chromatogr.*, **268**, 55 (1983).
15. B. D. Ripley and H. E. Braun, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **66**(5), 1084 (1983).
16. G. Schomburg, *et al.*, *J. Chromatogr.*, **142**, 87 (1977).
17. W. Jennings, "Gas Chromatography with Glass Capillary Columns", 2nd Ed., P. 53, Academic Press, New York, 1980.
18. R. R. Freeman, "High Resolution Gas Chromatography", 2nd Ed. P. 53, Hewlett-Packard, Co., 1981.
19. J. F. Thomson, A. C. Walker and R. F. Moseman, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **52**, 1263 (1969).
20. M. C. Brown and M. Beroza, *ibid.*, **53**, 499 (1970).
21. J. F. Thomson, *et al.*, *ibid.*, **58**, 1037 (1975).