

광화학 반응을 이용한 티오카바메이트류의 액체 크로마토그래피 검출법에 관한 연구

李大云* · 朴英薰 · 崔鍾旭

전주대학교 이공대학 화학과

*연세대학교 이과대학 화학과

(1992. 12. 1 접수)

A Study of Liquid Chromatographic Detection Method for Thiocarbamates by Using Photochemical Reaction

Dai Woon Lee*, Young Hun Park, and Yong Wook Choi

Department of Chemistry, Jeonju University, Jeonju 560-759, Korea

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

(Received December 1, 1992)

요 약. 테프론 코일과 저압 수은 램프를 사용, 간단하게 제작된 광화학 반응기를 이용한 HPLC 검출 방법을 연구하였다. 4종의 티오카바메이트 시료들을 검출함에 있어 UV, 형광 및 전기화학 검출기 등에서 광화학 반응을 통한 액체 크로마토그래피 후컬럼 검출법의 유용성을 알아보았다. 액체 크로마토그래피를 통해 분리된 티오카바메이트류에 254 nm의 UV를 조사할 경우 4종의 시료는 모두 광반응이 일어나 형광을 나타내거나, 전기화학 검출기에 큰 검출 응답을 나타내었다. UV 검출법의 경우 광반응 생성물은 광반응전보다 검출감도는 감소하였으나 장파장쪽에서 검출이 용이하였다. 형광 검출법의 경우 광반응전 4종의 티오카바메이트는 전혀 검출되지 않았으나, 광반응 후 MPTC, CPTC는 pH 4.0, 50% 아세토니트릴 이동상 조건에서 5.0~9.3 ng의 검출한계를 나타내었다. 전기화학 검출법에서는 광반응전 시료가 매우 작은 검출 응답을 보였고, 광반응 후 시료는 5~20배 이상의 검출감도가 증대되었으며 13.3~0.02 ng의 검출한계를 나타내었다. 이때 최적 검출조건은 50% 아세토니트릴- $0.5 \times 10^{-2} M$ 인산 완충용액, pH 7.0이었다. 또한 티오카바메이트의 광 반응물과 OPA-MERC를 반응 코일내에 유도체를 형성시켜 형광검출기로 검출해냄으로써 광분해물에서 1차 아민이 생성됨을 알 수 있었다.

ABSTRACT. Detection method was developed using a simply designed photochemical reactor made of teflon coil and low pressure mercury lamp. This method of UV photolysis of analytes followed by UV, fluorescence and electrochemical detection was found to be useful for four thiocarbamates. Analytes eluting from the column are irradiated with a high flux of 254 nm UV light, so that they change to either fluorescent active forms or highly electrochemically sensitive products. Applying this technique to the UV detection, thiocarbamates were converted into long wavelength absorbing products upon UV irradiation. In fluorescence detector four thiocarbamates are not detected at nonirradiated condition but fluorescence signals of MPTC, CPTC photolysates are appeared after irradiation with UV light. The electrochemical detection for the determination of thiocarbamates was enhanced up to 5~20 fold signal after UV irradiation, compared to that of the nonirradiated. The detection limit of thiocarbamates on electrochemical detector was 13.3~0.02 ng under pH 7.0, ionic strength $0.5 \times 10^{-2} M$, phosphate buffer solution. Adducts produced by reaction of photolysates and OPA-MERC in the reaction coil were monitored at 425 nm with fluorescence detector, and one of the photolysates was primary amine.

서 론

농약은 농작물의 증산 및 품질향상을 위해서 사용되어 왔으나 이들의 잔류성과 독성이 알려짐에 따라 안전성에 대한 재평가를 하게 되고 환경오염 문제로 대두되고 있다. 농약은 환경계내에서 대부분 분해되지만 그 중 미량은 잔류하게 되고 이러한 농약성분은 직접적인 인체와의 접촉을 통해서 또는 생태계의 먹이 연쇄 등의 경로로 체내에 들어와 인체의 여러 기관에 문제를 일으키기도 한다^{1,2}. 따라서 현재는 잔류성이 적은 농약의 사용량이 증가하는 추세를 보이고 있으며, 이러한 잔류농약으로부터 야기되는 환경오염 문제의 해결을 위해서는 우선적으로 농약의 잔류성분에 대한 분리가 요구되며 미량까지 검출해야 할 필요성이 있다.

일반적으로 농약 및 그 대사물질의 분석은 기체 크로마토그래피³, 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC)⁴ 등이 많이 사용되며, 시료처리, 유도체화 등의 간편성을 고려하여 HPLC가 분리 및 검출에 많이 이용되고 있다^{5,6}. 이러한 HPLC는 최근의 발달된 기술로 컬럼의 이론단수를 크게 증가시켰으며, 범용 및 선택성이 큰 정지상의 도입으로 임상물질, 환경 오염물질, 무기물 뿐만 아니라 광학활성 물질까지도 분리가 가능하여 분리효율이라는 점에서는 획기적인 발전을 가져왔으나, 선택성과 높은 감도가 요구되는 검출계는 HPLC의 약점으로 남아 있다⁷. 최근에는 이러한 검출계의 감도와 선택성을 개선하기 위해서 화학반응을 이용한 시료의 유도체 형성법이 많이 연구되고 있다⁸. 이 방법중 전컬럼 반응 검출법(pre-column reaction detection)은 시료를 HPLC 도입전에 검출에 용이한 형태로 유도체를 형성시키는데 반응시간, pH, 이동상 등의 선택이 자유롭고 제한이 거의 없으며, 방해 물질이 많은 경우 clean-up 과정을 통한 제거가 가능하다는 장점이 있으나, 한 가지 시료에서 여러 유도체가 생성될 수 있으며, 재현성이 낮고, 정량을 위해서는 내부 표준물질을 필요로 하는 등 여러가지 문제점을 가지고 있다⁹. 많이 쓰이는 전컬럼 반응으로는 아미노산을 형광 검출기로 검출하는 dansylation과 스테로이드에 benzoylation 반응 후 UV로 검출하는 방법이 있다⁹.

이에 반하여 후컬럼 반응검출법(post-column reaction detection)은 HPLC 상에서 컬럼을 통과한 후 분리된 시료에 유도체를 형성시키는 것으로 1950년대 후반 Moore¹⁰들이 아미노산을 닌히드린과 반응시켜 검출한 것으로 시작하여, 현재에도 계속적인 연구가 진행되고 있다. 이 방법은 시료의 특별한 조제가 거의 필요없으며, 다른 유형의 여러 검출기를 동시에 사용하기 좋고 유도체 형성이 이동상 내부에서 자동적으로 일어나며 정량에 이용시 정확도가 높다는 장점이 있으나, 이동상과 온도, pH 등의 제한이 상당히 큰 편이다. 또 후컬럼 반응을 위한 부가적인 장치로 인해서 피이크의 폭이 넓어지고 분리도에 영향을 준다는 단점 또한 갖고 있다¹¹. 그러나 이러한 문제점에도 불구하고 검출감도와 선택성의 증가를 목적으로 활발한 연구가 진행 중에 있다. Moye등¹²은 살충제 및 분해 생성물을 분리 후 알칼리 가수분해시켜 *o*-phthalaldehyde와 2-mercaptoethanol(OPA-MERC)을 반응시킴으로서 형광검출기에 활성이 있는 이소인돌을 형성시켜 검출하는 방법을 제시하였고, Bond등¹³은 케토스테로이드를 페닐히드라진과 유도체를 형성시켜 전기화학 검출기로 측정하였다.

최근에는 후컬럼 방법의 일종으로 컬럼을 통해 분리되어 나온 시료에 유도체 형성 시약 대신에 광에너지를 조사하는 방법도 이용되고 있다. 이러한 광화학 반응을 이용하는 가장 큰 장점은 전통적으로 사용한 유도체 형성법에 비해서 후컬럼용 펌프가 필요없으며, 부가되는 반응시약, 섞임장치(mixing unit) 등이 필요 없으므로 장비의 간편화를 들 수 있으며, 또한 조사되는 빛의 파장이나 세기를 조절함으로써 일반적인 후컬럼 화학반응에서 얻을 수 없는 선택성이 나타난다는 것이다¹¹. 광화학 반응을 이용한 연구로는 1978년 Williams등¹⁴이 UV을 cannabis에 조사해서, 강한 형광을 나타내는 cannabinol을 검출함으로써 광화학 반응을 처음으로 HPLC에 도입하였고, Schotten등¹⁵은 ergot alkaloid류를 형광 검출기를 이용 확인하였다. Miles등¹⁶은 여러 계통의 농약을 광반응시킨 후 OPA-MERC와 반응시키기 전과 후의 검출감도를 비교하였으며, 광반응 후 케닐우레아, 카바메이트계 농약의 광분해 생성물에 1차 아민류가 생성됨을 확인하였다. Ruiter등¹⁷

은 페놀류를 광반응 후 검출하였는데, 검출감도는 광반응전과 비교하여 상당히 증대되는 결과를 얻었다. 한편 Selavka¹⁸은 혈액속에 존재하는 수종의 약물을 검출하였고, Krull^{19,20}은 광분해 반응을 이용하여 할로겐화 유기물을 25~75 pg까지 검출하였으며, 그 작동 메카니즘을 전기화학 검출기에서 확인하였다.

최근에는 이러한 광화학 반응에 TiO_2 와 같은 산화 반도체를 이용하여 물속에 존재하는 유기 오염물질의 분해에도 이용하고 있다.^{21,22}

또 테프론 반응 코일을 이용하여 광화학 반응기를 제작한 연구^{23,24}가 보고되었는데, 이 테프론 재질은 석영과 비교하여 260 nm에서 약 10% 정도의 광투과성을 나타내지만 300 nm 이하의 파장에서 diffuse radiation transfer와 internal reflectance 또는 light-tube 효과로 인해서 다른 재질의 반응기보다 좋은 효율을 나타냈으며, 제작 역시 용이함을 보고하였다. 또 Engelhardt²⁵은 반응 용기로 사용되는 튜브의 3차원적 구조를 연구하여 봉우리 넓어짐(peak broadening)을 최소화하고 광반응이 효과적으로 일어나는 방법을 연구하였다.

본 연구에서는 개발의 가능성이 큰 HPLC 후컬럼 검출법의 일종인 광화학 반응을 이용하였다. 이 방법은 테프론 코일과 저압 수은 램프를 이용하여 간편하게 제작한 광화학 반응기를 HPLC와 직접적으로 연결하여 반응 후 생성물을 UV 검출기, 전기화학 검출기 및 형광 검출기에서 검출함으로써 이들 시료의 잔류 농약 분석에 따른 검출법의 기초 자료를 제공하고자 한다.

실 험

측정기기 및 실험장치. 본 연구에서 사용한 액체 크로마토그래프는 Waters Associated Liquid Chromatograph로서 펌프는 M-45 Solvent Delivery System, 검출기는 Spectromonitor III(LDC, Inc.), CMX-20 Amperometric detector(Chromatric Inc.) 및 Fluorescence detector Model 420-AC을 연결하여 사용하였다. 시료주입장치는 Rheodyne model 7125이며, 기록계는 Omniscrite recorder(Bausch & Lomb). 적분계(integrator)는 Chromatopac C-R6A

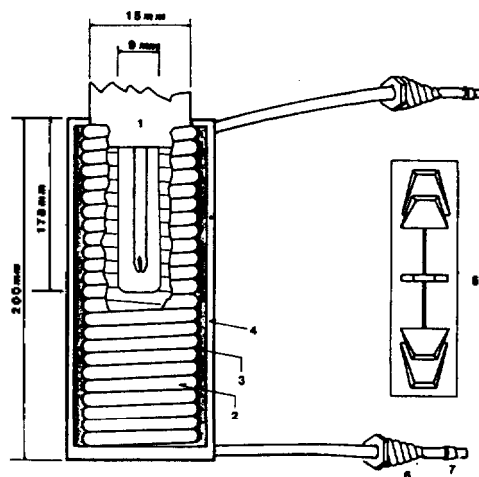


Fig. 1. Diagram of photochemical reactor. 1. low-pressure mercury lamp, 2. teflon tube, 3. teflon tape, 4. aluminum tape, 5. cooling fan, 6. screw, 7. ferrule.

(Shimadzu)을 부착하여 사용하였다.

전기화학 검출기는 탄소 작업전극(carbon-polymer tubular working electrode), 기준 전극(Ag/AgCl, sat.) 및 보조전극을 사용하였고, 재사용전까지 3M NaCl 용액에 보관하였다.

광화학 반응기. HPLC에 주입된 시료를 온라인으로 광반응 시키기 위해서 광화학 반응기를 컬럼 뒤에 연결하였다. 광화학 반응기에 사용된 램프는 ozone-free 저압 수은 램프(BHK Inc., Model 80-1178-01, 178 mm×9.0 mm O.D.)였으며 램프 주위에 테프론 코일을 감아 반응 용기로 이용하였다. 램프 표면의 온도는 냉각팬을 이용하여 약 40°C로 유지하였다. 광화학 반응기의 상세도를 Fig. 1에 나타내었다.

시료, 이동상 및 정지상. 실험에서 사용한 4종의 티오카바메이트는 국내 모연구소에서 합성한 것으로, S-(4-chlorophenyl)methyl dimethylthiocarbamate(DMTC), S-(4-chlorophenyl)methyl diethylthiocarbamate(DETC), S-ethyl 4-methylphenylthiocarbamate(MPTC), S-ethyl 4-chlorophenylthiocarbamate(CPTC)이다.

시료는 모두 순수한 메탄올에 녹여서 조제하거나, 물-아세트니트릴(1:1)에 녹여서 500 ppm으로 조제하였고, 조제한 시료를 각각 10배 및 100배씩 희석

하여 사용하였다. 또 시료는 HPLC에 주입하기 전에 시료 거름기구(Millipore)를 사용하여 고품 미립자를 제거하였다.

이동상으로는 HPLC용 메탄올(Mallinckrodt), 아세토니트릴(BDH), 테트라히드로푸란(Mallinckrodt)을 Milli-Q 초순수 제조장치를 통과한 물과 적당한 부피비로 혼합하여 사용하였다. 모든 이동상 중 유기용매는 0.5 μm 유기거름종이(Millipore)를 물은 0.45 μm 수용성 거름종이(Millipore)를 각각 통과시킨 후 혼합하여 2시간 정도 평형을 유지시킨 다음 초음파 진동기로 약 20분간 진동시켜 이동상에 녹아 있는 기체를 제거시키고 실온에서 24시간 방치하였다가 사용하였다. 사용한 정지상은 Waters사의 μ -Bondapak C18(30 cm \times 4.6 mm I.D.) 이었다.

형광 유도체 형성 시약은 *o*-phthalaldehyde(Sigma), 2-mercaptoethanol(Junsei, EP)이며, 이 외의 시약은 모두 특급 또는 정제된 것이었다.

실험방법. HPLC에서 티오카바메이트의 검출을 위해서 광화학 반응기를 컬럼 뒤에 연결한 후 on-off 조작을 하며 UV, 전기화학 및 형광 검출기에서의 검출감도를 비교하였으며, 광화학 반응시 용기로 사용되는 테프론 관의 안지름과 길이를 변화시켰다. UV 검출기는 0.02 AUFS의 감도로 검출 파장을 220~340 nm까지 약 30 nm씩 변화시키면서 측정하였다. 형광 검출기에서 흡수파장은 254 nm, 방출 파장은 375~455 nm까지 변화시키면서 광화학 반응 후의 시료를 검출하였다. 전기화학 검출기에서의 검출은 이동상의 유속, pH를 3.00~7.50, 이온세기를 0.50×10^{-3} 에서 0.10 M까지 변화시키면서 이에 따른 응답곡선에서 최적조건을 찾은 다음, 티오카바메이트류의 검출한계를 구하였다.

결과 및 고찰

광화학 반응 장치에 대한 고찰

HPLC에서 시료 검출을 위해서 광화학 반응을 이용하는 경우 사용되는 반응 용기는 pyrex, 석영, 테프론을 들 수 있다. 이 중 테프론은 280 nm 이하에서 투과성이 감소하여 260 nm에서는 석영과 비교할 때 약 1/10의 빛을 통과시키지만 제작이 용이하고 낮은 투과성에 비해서 광화학 반응이 매우

빠르게 진행되는 것으로 알려져 있다. 이러한 원인에 대해서 Scholten²⁾은 단과장에서 diffuse radiation transfer의 현상으로 인한 광의 무과 효과와 테프론 관에 입사된 빛이 코일내에서 전반사를 일으키는 internal reflectance 등에 기인한다고 설명하였다. 본 실험에서도 테프론을 이용 반응 용기를 제작하였으며, 시료들이 매우 빠르게 광반응이 진행됨을 알 수 있었다. UV 조사 시간은 테프론 관의 안지름(0.3, 0.5 mm)과 길이(3.0~10.0 m)를 조정하여 약 20~100초로 하였는데, 시료의 광반응은 20~30초 사이에서 급격하게 일어났으며, 이 후 광반응은 서서히 진행되는 경향을 나타내었다. 그러므로 반응 시간은 용기내에서 일어나는 봉우리 넓어짐(broadening)을 고려하여, 시료의 검출에 가장 알맞은 조건은 테프론 관의 안지름이 0.3 mm, 길이는 8.0 m임을 알 수 있었다(Table 1). 또 시료는 약 70초 동안에 64~93% 정도 분해되었고, 약 120초 안에 모든 시료가 90% 이상 광반응되었다. 이와 같이 매우 빠르게 반응이 진행됨으로서 컬럼을 통과하여 분리된 시료에 약 40초 동안 광에너지를 조사하여 검출특성에 변화를 줄 수 있었고, 후컬럼 반응법으로 충분한 가능성을 확인할 수 있었다.

또 광화학 반응장치를 통과한 시료의 검출특성을 알아보았으며, 그 결과는 다음과 같다.

UV 검출기에서의 검출 특성. UV 검출기에서 4종의 티오카바메이트들의 광반응전 파장에 따른 최대 흡수파장(λ_{max})을 측정하였고, 파장을 220, 254,

Table 1. Effect of the dimension of tubing on UV detector response by using photochemical reactor with UV lamp on

I.D. (mm)	Length (m)	Residence time(sec)	Volume (cm ³)	Peak height(mm) ^a	
				DMTC	CPTC
0.3	5.0	21.6	0.36	33.8	45.7
	8.0	34.6	0.58	66.2	90.3
	10.0	43.2	0.72	59.7	87.6
0.5	3.0	36.0	0.60	61.2	82.5
	5.0	60.0	1.00	58.7	77.8
	8.0	96.0	1.60	55.3	70.1

^aPeak height at UV 280 nm.

Table 2. UV characteristics of thiocarbamates by using photochemical reactor with UV lamp on and off

Wavelength(nm)	Molar extinction coefficient							
	Compound							
	DMTC		DETC		MPTC		CPTC	
	on	off	on	off	on	off	on	off
220	9400	13200	1000	14400	4100	4300	6400	7300
254	5200	200	6300	680	4700	17400	9800	21800
280	2600	-	2800	-	2100	510	4900	910
310	740	-	250	-	2300	-	3700	-
340	230	-	-	-	1500	-	1800	-

280, 310 및 340 nm로 변화시키면서 몰 흡광계수를 측정하였다. 이 때 DMTC, DETC는 220 nm에서 최대 흡광도를 나타내었고, MPTC, CPTC는 254 nm에서 최대 흡광도를 나타내었다. 또 광반응 후의 몰 흡광계수를 측정하였는데 그 결과를 반응전과 비교하여 Table 2에 나타내었다. 광반응 후 4종의 시료는 단파장쪽에서 흡광도가 감소하였으나, 검출이 거의 불가능하였던 280 nm 이상에서 검출이 가능하였다. 이상의 결과로부터 단파장쪽에서 방해효과가 나타나는 경우 적용이 용이한 방법으로 예상되며, 이동상 자체의 흡광도가 낮은 장파장쪽에서 시료의 검출이 가능하였다. 그러나 광반응 후 시료들의 흡광계수가 감소하여 전반적인 검출감도가 좋지 않다는 문제점을 나타내었다.

형광 검출기에서의 검출특성. 이 연구에서 선택한 4종의 티오카바메이트는 광반응전 형광 검출기에서 전혀 감응을 나타내지 않았다. 따라서 광화학 반응기를 이용하여 시료에 UV를 조사하면서 시료의 검출 특성을 알아보았다. UV를 조사한 경우 DMTC, DETC는 광반응 전과 같이 전혀 형광을 나타내지 않았으나 MPTC, CPTC는 광반응 후 형광을 나타내었으며 그 결과를 UV 검출기와 비교하여 Fig. 2에 나타내었다. 또 시료가 녹아 있는 매체는 형광의 세기에 매우 큰 영향을 나타내므로, 이동상의 종류와 유기조절제의 부피비에 따른 형광 세기의 변화를 조사하였다(Table 3). 유기조절제의 비율이 커질수록 형광은 증가하는 경향을 나타내었고, 테트라히드로푸란<메탄올<아세트니트릴의 순서로 형광세기가 증가함을 알 수 있었다. 형광 세기의 차이는 HPLC의

이동상이 생성된 광반응물을 안정시킬 수 있는 차이로 생각할 수 있으며, 이러한 결과는 Moye들¹²이 여러 종류의 이동상에서 케날우레아 및 몇 가지 농약에서 얻은 결과와 유사하였다. 또 형광 검출기에서 많은 분자들은 중성 또는 염기성 매체보다는 산성에서 강한 형광을 띠는 경우가 많은데, 이러한 현상은 양성자가 형광을 나타낼 수 없는 비공유 전자쌍과 결합하여 전이를 방지하고 형광을 나타내는 π -전자의 들뜸을 용이하게 하기 때문이다⁹. 본 연구에서도 pH를 3.0~7.0, 방출파장을 375~455 nm까지 변화시키면서 시료들의 검출 세기와 검출 파장에 대해서 조사하였다. 시료는 pH 7.0~3.0 사이에서 pH가 낮아질수록 검출기에서의 응답이 증가하다가 pH 3.0~4.0 사이에서 가장 큰 응답을 나타내었고, 방출파장은 375~400 nm에서 검출세기가 크게 나타났다. 한편 광반응한 시료가 형광검출기에 이르기전 형광부착제인 OPA-MERC와 약 5m의 반응코일로 반응시켰을 때 검출기 감응을 얻음으로서 광반응물 중 1차 아민의 생성을 알 수 있었으며, 이 때의 검출한계는 약 1.0 μ g 정도로 광반응만을 이용한 방법과 비교하여 검출 감도는 좋지 않았다. 이상의 결과에서 비록 2가지 시료에 대해서만 검출기 응답을 얻을 수 있었지만 선택성이 뛰어난 형광 검출기를 이용 티오카바메이트를 검출함으로써 매질이 복잡할 것으로 예상되는 잔류 농약에 대한 적용이 보다 용이할 것으로 생각된다.

전기화학 검출기에서의 검출특성. 본 실험에서 선택한 4종의 티오카바메이트를 전기화학적 검출기를 통해서 광화학 반응전에 검출하여 보았다. 이 때

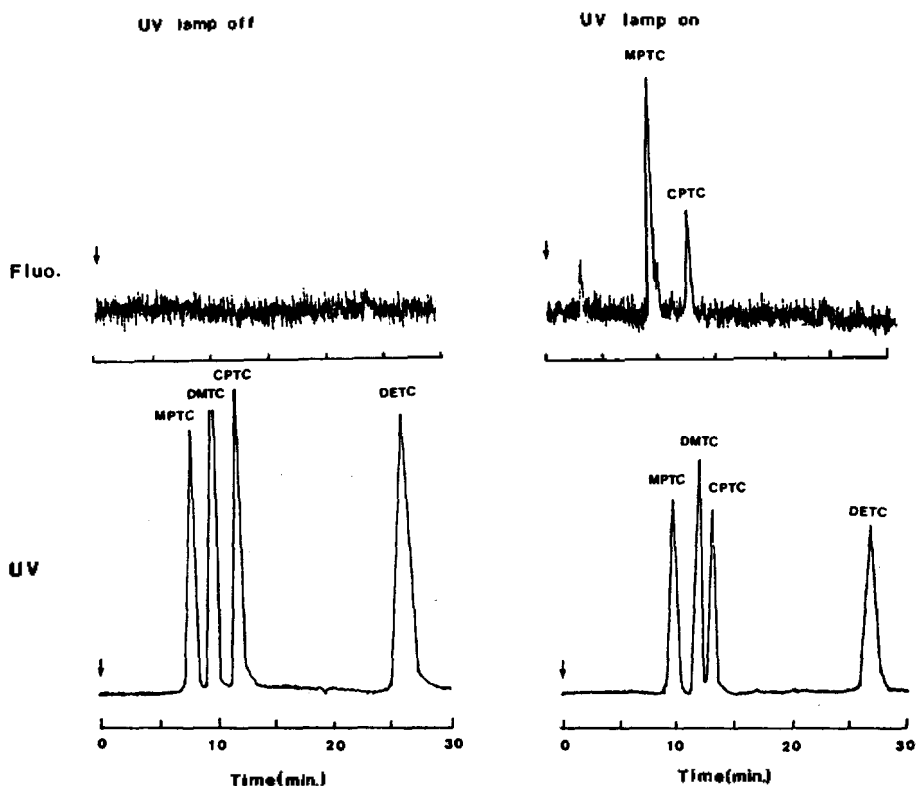


Fig. 2. Comparison of sensitivity between fluorescence and UV detector in dynamic flow system by using photochemical reactor with UV lamp on and off. 50% acetonitrile-water, pH 4.0; UV 220 nm, fluorescence $\lambda_{\text{excitation}}$ 254 nm, $\lambda_{\text{emission}}$ 375 nm; flow-rate 1.0 ml/min.

Table 3. Effect of the solvent composition on the relative response of fluorescence detector for MPTC by using photochemical reactor with UV lamp on

Solvent(%)	Relative detectability ^a		
	ACN	MeOH	THF
40	1.51	0.73	0.48
50	1.41	1.00	0.53
60	1.48	1.20	0.55
70	1.61	1.33	0.60

^aRelative detectability to response in 50% MeOH.

4종의 티오카바메이트 중 DMTC, CPTC는 기준전극과 작업전극간의 전위차가 1.0 volt 이상일 때 전기화학 검출기에서 약간의 감응을 나타내었고 MPTC, CPTC의 경우 전위차가 0.9 volt 이상에서 검출이 가능하였다. 그러나 on-line으로 제작된 광화학 반응기를 통해서 UV를 조사한 후 시료들의

검출기 감응은 상당히 증가함을 알 수 있었다. 시료의 광반응 후 전기화학 검출기의 전위차가 약 0.4 volt일 때 MPTC, CPTC의 감응이 나타났으며, 0.7 ~ 0.9 volt 사이에 검출기 감응은 크게 증가하였다. DMTC, DETC는 약 0.8 volt부터 검출되었으나, 전위차에 따른 감도는 뚜렷한 변화를 나타내지 않았다. 또 MPTC, CPTC는 광반응 전보다 1.0 volt에서 약 30배 이상 DMTC, DETC는 1.2 volt에서 약 5배의 검출 세기가 증가하였다. 광화학 반응전과 후의 검출특성을 Fig. 3과 4에 나타내었다. 광반응 후 MPTC, CPTC의 검출기 응답이 크게 나타난 것은 광반응 생성물들 중에 방향족 아민이 생성되었기 때문이라고 생각할 수 있으며, 형광검출기에서 OPA-MERC 반응을 통해서도 같은 결과를 얻을 수 있었다. 또 광반응 후 티오카바메이트의 최적 검출조건을 찾기 위하여 이온 세기, pH를 변화시키면서 검출기의 응답을 조사하였다. 50% 아세토니트릴에

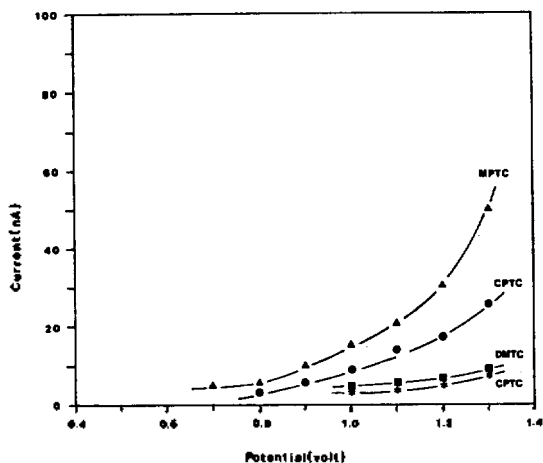


Fig. 3. Response of several thiocarbamates to the potential change in electrochemical detector. 50% acetonitrile-0.005 M phosphate buffer, pH 7.0; flow-rate 1.0 ml/min.

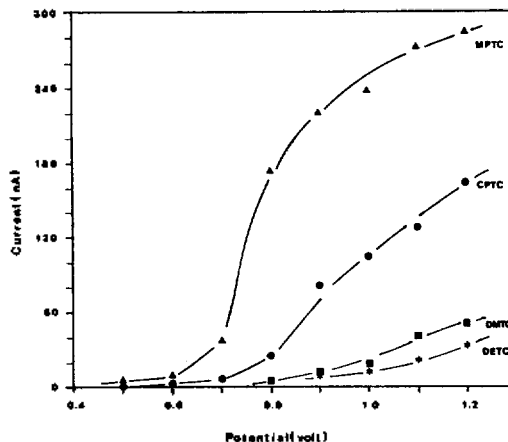


Fig. 4. Effect of the potential change of electrochemical detector response for photolysates in several thiocarbamates. The same condition as Fig. 3.

서 인산완충액으로 이온 세기를 $0.5 \times 10^{-3} - 0.1 M$ 까지 변화시켰다. 이온 세기가 약 $0.5 \times 10^{-3} M$ 일 때 전기화학 검출기의 감응은 비교적 컸으며, $0.5 \times 10^{-2} - 0.1 \times 10^{-1} M$ 사이에서 최대의 감응을 보였고, 이후 이온 세기가 커지면서 서서히 감소하는 경향을 나타내었다. pH 변화에 따른 전기화학 검출기에서 시료들의 검출특성을 알아보기 위하여 이동상의 pH를 3.0~7.5까지 변화시켰을 때 티오카바메이트들은 pH 7.0에서 가장 검출이 용이하였으며 그 이상에서는 급격한 감소를 나타내었다.

UV, 형광 및 전기화학 검출기의 검출특성 비교

4종의 티오카바메이트에 대하여 광화학 반응전과 후의 검출특성을 비교해 보았으며, 각 검출기에서 검출한계는 peak-to-peak nose level의 3배로 결정하였다. 먼저 UV 검출기에서 광반응 전 220 nm에서 4가지 티오카바메이트의 검출한계는 0.13~1.7 ng이었으며, MPTC, CPTC의 검출이 가장 용이한 254 nm에서는 DMTC, DETC의 검출이 거의 불가능하였다. UV 검출기의 경우 광반응전 시료의 검출은 비교적 용이하였으나, 최고 흡광도를 나타내는 220 nm에서는 유기조절제의 흡광도가 상당히 커서 유기조절제의 선택에 약간의 제약이 있었다. 광반응 후에는 시료의 검출이 거의 되지 않았던 254 nm에서 DMTC, DETC 검출이 가능하였으나 MPTC, CPTC

의 검출 세기는 광반응 전보다 50% 이상 감소하였다.

형광 검출기에서는 광반응 전 4종의 티오카바메이트 모두 검출이 불가능하였고, 광반응 후에는 MPTC, CPTC의 검출이 가능하였다. 검출의 최적 조건은 아세트니트릴 50%, pH 4.0이었으며, 검출한계는 UV 검출기에 비해서 떨어졌다.

또 전기화학 검출기에서는 광반응전 검출기의 감응이 상당히 떨어졌으나 광반응 후 이동상의 이온 세기를 $0.5 \times 10^{-2} M$, pH 7.0에서 시료의 검출 감도는 급격히 증가하여 DMTC, DETC에 대해서 각각 10.8 ng, 13.3 ng의 검출한계를 나타내었으며 MPTC, CPTC는 UV 검출기에 비해서 약 10배 가량의 검출이 증대되어 0.019 ng, 0.039 ng의 검출한계를 나타내었다. 이것은 Mayer들²⁵이 카바메이트 계통 농약의 검출한계를 UV 검출기에서 1.0~13.6 ng, 전기화학 검출기에서 1.0~1000 ng이라고 발표한 것에 비추어 보면 상당히 만족할 만한 결과이다. 각 검출기의 검출한계를 Table 4에 나타내었다. 또 각 검출기의 최적조건에서 검량선을 작성해 본 결과 3가지 검출기에서 모두 좋은 직선성을 보였으며, 대표적으로 UV 검출기에서의 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

이상의 결과에서 티오카바메이트를 검출함에 있어서 광화학 반응을 이용할 경우 매우 짧은 시간에

Table 4. Detection limit of four thiocarbamates on three detectors

Detector	UV lamp	Detection limit(ng)				
		DMTC	DETC	MPTC	CPTC	
UV 220 nm	on	0.21	0.87	1.24	1.43	
	off	0.13	0.63	1.17	1.71	
	254 nm	on	0.38	1.40	1.81	0.87
		off	—	—	0.11	0.10
ECD	on	10.8	13.3	0.019	0.039	
	off	53.6	57.4	8.90	12.0	
Fluorescence	on	—	—	5.63	9.29	
	off	—	—	—	—	

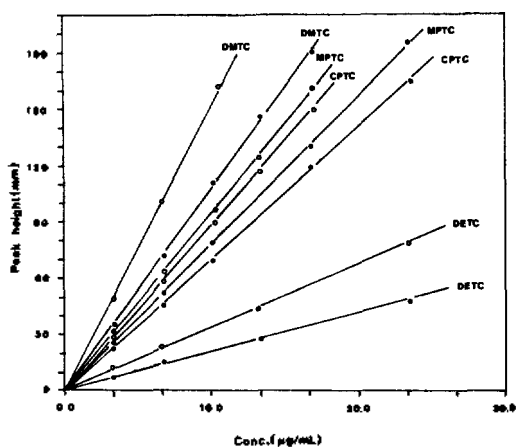


Fig. 5. Peak height calibration curve for thiocarbamates. 50% acetonitrile-water, pH 7.0; UV 220 nm. open(○), before photolysis; closed(●), after photolysis.

광화학 반응이 일어나서 광반응 전과는 다른 독특한 검출 특성을 얻을 수 있었다. 또 비교적 넓은 범위에서 좋은 직선성을 나타내었으며, 잔류농약 등 환경시료에 적용이 가능할 것으로 예상된다. 3가지 검출기 중 UV 검출기는 4가지 시료를 동시에 검출·정량하기에 알맞으며, 형광 검출기나 전기화학 검출기는 잔류농약 등 환경 시료의 분석에 적용할 경우 선택성은 물론 미량의 시료의 검출할 수 있을 것이라 생각된다.

인 용 문 헌

1. S. Matsunaka, "Pesticide Chemistry", J. Miya-

- moto, P. C. Kearney, Ed.: Pergamon, New York, 2, 325~330 (1983).
2. K. A. Hassall, "The Chemistry of Pesticides (Their Metabolism, Mode of Action and Uses in Crop Protection)", Macmillan Press, Hong Kong, (1982).
3. W. Z. Zhong and A. T. Lemley, *J. Chromatogr.*, **299**, 269 (1984).
4. E. Bransteterova, J. Lehotay, O. Liska, and J. Garaj, *J. Chromatogr.*, **354**, 375 (1986).
5. R. T. Krause, *J. Chromatogr. Sci.*, **16**, 281 (1978).
6. R. T. Krause, *J. Chromatogr.*, **185**, 615 (1979).
7. P. T. Kissinger, *Anal. Chem.*, **49**, 447A (1977).
8. Ira S. Krull, "Retention Detection in Liquid Chromatography", Marcel Dekker, New York, 1986.
9. J. F. Lawrence and R. W. Frei, "Chemical Derivatization in Liquid Chromatography", Elsevier, Amsterdam, 1976.
10. D. H. Spackmann, W. H. Stein, and S. Moore, *Anal. Chem.*, **30**, 1190 (1958).
11. H. Lingemen and W. J. M. Underberg, "Detection-Oriented Derivatization Techniques in Liquid Chromatography", Marcell Dekker, New York, 1990.
12. H. A. Moye and C. J. Miles, *Anal. Chem.*, **60**, 220 (1988).
13. A. M. Bond, A. F. Hollenkenp, S. B. Thompson, A. R. Bourne, D. A. Huf, and T. G. Watson, *Anal. Chem.*, **60**, 1023 (1988).
14. P. J. Twitchett, P. L. Williams, and A. C. Moffat, *J. Chromatogr.*, **149**, 683 (1978).
15. A. H. M. T. Scholten and R. W. Frei, *J. Chroma-*

- togr.*, **176**, 349 (1979).
16. C. J. Miles and H. A. Moye, *Anal. Chem.*, **60**, 220 (1988).
 17. C. de Ruiter, J. F. Bohle, G. J. de Jong, U. A. Th. Brinkman, and R. W. Frei, *Anal. Chem.*, **60**, 666 (1988).
 18. C. M. Selavka, Ira S. Krull, and Ira S. Lurie, *J. Chromatogr. Sci.*, **23**, 499 (1985).
 19. C. M. Selavka and Ira S. Krull, *Anal. Chem.*, **59**, 2704 (1987).
 20. C. M. Selavka, K. Jiao, and Ira S. Krull, *Anal. Chem.*, **60**, 250 (1988).
 21. D. F. Ollis, E. Pelizzetti, and N. Serpone, *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 1522 (1991).
 22. D. Bhakta, S. S. Shukla, M. S. Chandrasehkaralah, and J. L. Margrave, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 625 (1992).
 23. A. H. M. T. Scholten, P. L. M. Willing, U. A. Th. Brinkman, and R. W. Frei, *J. Chromatogr.*, **199**, 239 (1980).
 24. G. E. Batley, *Anal. Chem.*, **56**, 2261 (1984).
 25. H. Engelhardt and U. D. Neue, *Chromatographia*, **15**, 403 (1982).