

황성분 화학발광 검출기

(Sulfur Chemiluminescence Detector=SCD)

金宅濟

(경기대학교수·화학/분자 운영자문위원)

석유화학, 환경분야에서 황 규제가 더욱 강화되고 있는 추세이다. 황은 기술린제조과정에서 촉매의 기능을 떨어뜨리며 황 포함 기술린 연소에 의한 일산화황(SO) 등의 배출은 환경오염의 주범이 된다. 이러한 이유로 자동차용 연료의 황 함유 규제량은 지난 수년동안 5천ppm에서 5백ppm으로 또 50ppm으로 낮아졌으며, 0ppm(제로 방출)으로 그 규제정도가 강화될 날이 멀지 않았다.

특히 환경분야에서는 94년 1월부터 악취에 대한 규제를 본격적으로 시작할 예정이다. 악취성분으로서 암모니아, 아민화합물, 황화합물을 중심으로 규제하고 차츰 적용대상물질을 확대해 갈 것이다.

미량 황 함유 화합물의 분석은 기체 크로마토그래프(GC)를 사용하여 분리한 후 황 성분에 특이적인 응답을 나타내는 FPD(flame photometric detector)와 ELCD(electrolytic conductivity detector) 등을 사용해 왔다. FPD는 황과 인 함유 화합물에 특이적인 검출기로 사용이 쉬운 장점

이 있는 반면 분석물의 농도별 non-linear한 응답과 다른 성분에 의한 소광(quenching) 효과가 있고, ELCD는 사용이 어려운 단점이 있다. 각 분야에서 황의 규제가 강화되면서 보다 더 미량의 황을 분석하기 위한 감도 높은 검출기의 필요성이 대두되어 왔다. 황 분석에 대한 다른 하나의 해결책으로 원자방출 분광기를 기체 크로마토그래프의 검출기로 연결한 AED(atomic emission detector)가 있다. AED는 황뿐만 아니라 24종 이상의 원소를 특이적(specific)으로 검출할 수 있는 장점이 있는 반면 고가(GC-AED 약 12만불)이고 사용 기술이 숙달되어야 하므로 황 성분 하나를 위해 AED를 운용하는 것은 적절하지 않다(표1).

황 성분의 미량 검출을 위해 미국 Sievers사에서 제작된 SCD는 기존 기체 크로마토그래프 장치를 변형시키지 않고 그대로

연결하여 사용할 수 있으며, 황 성분만을 높은 선택성으로 검출한다.

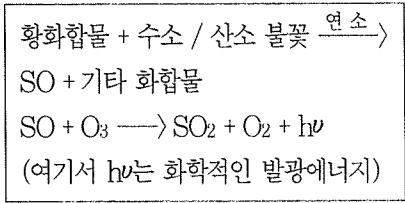
원리와 기기구성

크로마토그래프로부터 용리되어 나온 용출물(황 화합물)을 수소가 풍부한 불꽃(광원)으로 기존의 FID가 사용되는 경우가 모델 350B이고, 모델 355에는 불꽃원이 내장되어 있어서 FID가 필요없다)에서 연소되며, 다양한 연소생성물들이 만들어진다. 이들 연소생성물들이 세라믹시료채취 관(probe)을 통하여 모아져서 SCD의 반응기로 보내진다. 연소생성물중 일산화황(SO)은 진공 상태의 반응기 내에서 오존/일산화황의 화학적인 광 반응에 의해 이산화황을 만들며 푸른색

검출기 종류	감도(pg S/sec)	선택성(g S/g C)	비고
FPD	2 ~ 50	10 ⁴ ~ 10 ⁵	비선형소광
ELCD	2 ~ 50	10 ⁴ ~ 10 ⁵	사용하기 어려움
AED	1 ~ 2	1.5 × 10 ⁵	고기속련
SCD(350B)	1 ~ 5	> 10 ⁷	속련
SCD(355)	< 0.5	> 10 ⁶	사용 용이

<표1> 검출기의 특성비교

과 자외선 인광을 발광하게 되어 검출된다.



특징과 응용분야

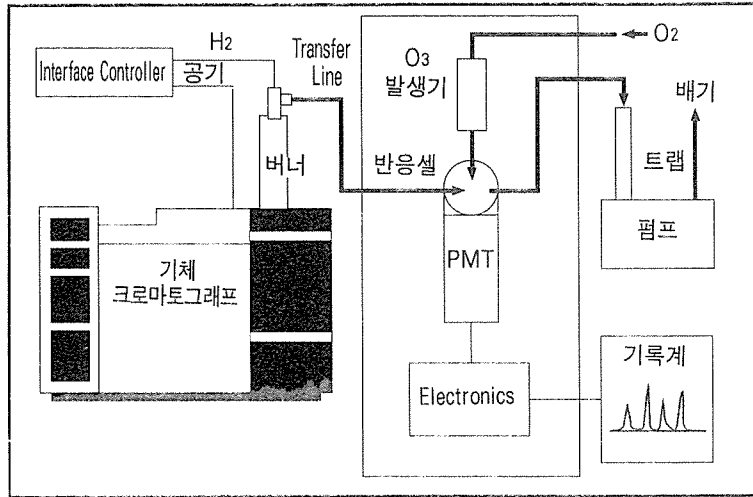
모든 황 원소를 일산화황으로 산화시켜 단일 황 원자를 검출하므로 정확한 정량이 가능하며, 높은 감도와 선택성, 광범위한 범위의 직선성을 그 특징으로 한다(그림2).

응용분야는 일반분석, 농약분석, 가스분석, 석유(화학)분석, 식품 및 향료 분석 분야의 미량 황분석이다.

1)당량물 검출

(Equimolar Detection)

Sievers사의 SCD(350B/355)는 일산



스립 ↓ SCD 355의 구성도

화황(SO)을 검출함으로써 황 원소의 몰수에 비례해서 검출을 한다. 이에 비해 황화합물 분석에 사용되던 기존의 FPD는 S₂를 검출함으로써 오차를 야기했다. SCD는 크로마토그래프로부터 용리되는 H₂S, COS, SO₂, thiol, sulfide, thiophene 등의 모든 황화합물의 몰수에 비례하여 검출한다. 또한

시료내 황화합물의 총량도 쉽게 계산된다.

2)감도(Sensitivity)

SCD는 FPD에 비하여 모든 황화합물에 높은 감도를 나타낸다.

〈표2〉는 5개 기체시료를 사용하여 SCD와 FPD의 감도를 비교한 것이다(SCD 모델 350B).

3)선택성(Selectivity)

현재까지의 연구에서 크로마토그래프에서 용리되는 화합물중 SCD의 황화합물의 분석에 방해효과를 미치는 화합물은 없었다.

충진컬럼을 사용하는 경우에도 방해 효과가 거의 없었으며, 1~2 마이크로 리터의 시료를 모세관컬럼에 주입하는 경우에도 방해효과 없이, 선택적으로 황화합물을 분석하였다.

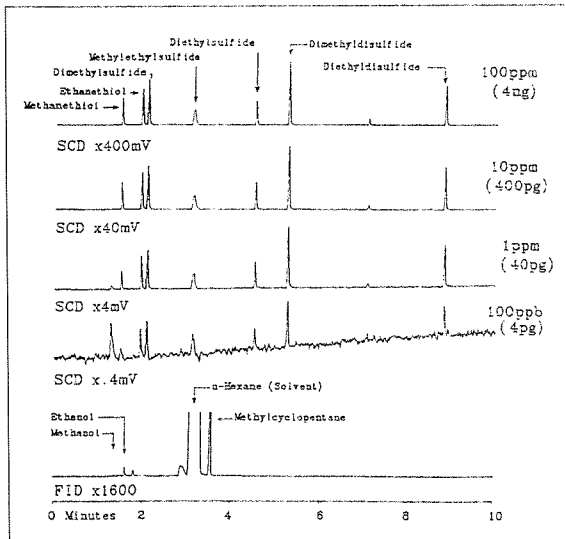
	FPD	SCD
Hydrogen sulfide	130 ppb	3 ppb
Carbonyl sulfide	90 ppb	3 ppb
Methanethiol	240 ppb	4 ppb
Ethanethiol	290 ppb	3 ppb
Dimethyl Sulfide	120 ppb	2 ppb
Dimethyl disulfide	180 ppb	2 ppb

〈표2〉 SCD와 FPD의 감도비교

4)직선성(Linearity)

SO/O₃ 화학적인 광반응의 응답(response)은 황 단일원자의 반응에 기초하므로 FPD가 S₂에 대한 응답을 제공하는데 비하여, 10⁵ 이상의 구간에서 직선성을 나타낸다.

국내에서는 현대자동차, 유공 HOU 실험실 등에서 SCD를 사용하고 있으며, 판매 대리점은 영인과학(주)(TEL : 02-547-7771)이 있으며 판매 가격은 3만불 정도이다. 57



〈그림2〉 SCD의 직선성, 감도, 선택성, 최저검출한계.
 분석조건 : 350 SCD, GC, 3m×0.32mm×1u SPB1 FSOTC(Supelco), 1min at 35°C~120°C and at 10°C/min, 1.0 ul liquid sample 10:1 injection split