

기체크로마토그래피에서 황화합물의 구조를 통한 용리시간 예측

金永九* · 金元鎬 · 朴炳錫†

한국가스안전공사

†서울대학교 화학과

(1998. 4. 27 접수)

Retention Time Prediction from Molecular Structure of Sulfur Compounds by Gas Chromatography

Younggu Kim*, Wonho Kim, and Hyungsuk Pak†

332-1, Daeya-dong Shihung-Shi Kyunggi-Do, Korea Gas Safety corporation 429-712, Korea

†Department of Chemistry, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

(Received April 27, 1998)

요약. 기체크로마토그래피에서 황화합물의 분자구조와 용리시간과의 관계를 연구하였다. 분석 대상인 황화합물은 황화수소, 이산화황, 이황화탄소, 에틸메르캅탄, 황화이메틸, 이소프로필메르캅탄, 노말프로필메르캅탄, 황화에틸메틸, 황화이에틸, t-부틸메르캅탄, 테트라하이드로티오펜, 티오펜, 2-클로르티오펜이었다. 다중 선형회귀분석방법으로 용리시간과 분자의 설명인자 사이의 상관관계를 설명할 수 있었다. 기체크로마토그래피에서 오븐 온도 프로그램을 30 °C에서 10.5분간 유지 후 15 °C/min 비율로 150 °C까지 증가하는 것으로 설정하였다. SAS를 사용하여 상대적 용리시간에 대한 예측식을 다음과 같이 얻을 수 있었다. $RRT=0.121bp+14.39dp-8.94dp^2+0.0741sqmw-35.78$ ($N=8$, $R^2=0.989$, Variance=0.175, F=66.21). 상대적 용리시간은 끓는점, 분자량의 제곱근 및 분자쌍극자모멘트의 합수이며 끓는점에 의한 영향이 가장 커졌다. 무극성 컬럼 사용시 분자쌍극자모멘트가 0.805D에서 용리시간이 가장 길었다. 분자구조가 평면성을 띠면서 대칭성이 높은 물질은 용리시간도가 작았다. 훈련 세트(training set)에서 SAS 프로그램을 통해 얻은 예측식의 상관계수의 제곱(R^2)은 0.989이며 분산은 0.175이다. 시험 세트(testing set)에서 3개의 황화합물에 대하여 예측식을 통해 얻은 상대적 용리시간과 관측된 값 사이의 분산은 0.432 이었다.

ABSTRACT. The molecular structure of sulfur compounds and the retention relationship are studied by gas chromatography. Analyzed sulfur compounds are, hydrogen sulfide, sulfur dioxide, carbon disulfide, ethyl mercaptan, dimethyl sulfide, iso-propyl mercaptan, normal propyl mercaptan, ethyl methyl sulfide, tert-butyl mercaptan, tetrahydrothiophene, thiophene, and 2-chlorothiophene. Multiple linear regression explains the retention relationship of molecular descriptors. In GC the temperature program is 30 °C held for 10.5 min, and then increased to 150 °C at a rate 15 °C/min. Predicted equation for relative retention time (RRT) using SAS program is as follows; $RRT=0.121bp+14.39dp-8.94dp^2+0.0741sqmw-35.78$ ($N=8$, $R^2=0.989$, Variance=0.175, F=66.21). RRTs are function of boiling point, the square root of molecular weight, molecular dipole moment, and boiling point effects mostly on RRT. The RRT is maximized at the molecular dipole moment of 0.805D, when using nonpolar columns. The planar and highly symmetric compounds are eluted slowly. The square of correlation coefficient (R^2) using SAS program, is 0.989, and the variance is 0.175 in training sets. For three sulfur compounds, the variance between observed RRTs and predicted RRTs is 0.432 in testing sets.

서 론

가스는 19세기 말부터 공업 및 가정용으로 사용되기 시작하였으며 국내에서도 80년대 이후로 가정

용 연료로 그 사용량이 급격히 증가하였다. 가스의 사용량이 증가하면서 가스 누설시 폭발 및 화재 사고를 방지하기 위하여 가스내에 취기성인 높은 황화합

물을 1.0 ppm~40 ppm(w/w) 범위로 첨가하고 있다. 가스에는 다음의 황화합물을 첨가하고 있다. 메르캅탄류는 에틸메르캅탄(EM), 이소프로필메르캅탄(IPM), 노말프로필메르캅탄(NPM), 황화물로 황화이메틸(DMS), 황화에틸메틸(EMS), 황화이에틸(DES), 환상황화물로 테트라하이드로티오펜(THT)이며 위의 7종류 중에서, 단일 혹은 두 종류 이상을 혼합하여 천연가스 혹은 액화석유가스에 첨가한다. 국내에서 액화석유가스는 에틸메르캅탄의 경우 40 ppm w/w, 황화에틸메틸, 황화디메틸 및 터셔리부틸메르캅탄의 혼합물인 경우 4.2 ppm w/w, 천연가스에 터셔리부틸메르캅탄과 테트라하이드로티오펜의 혼합물을 12~20 mg/Nm³의 양으로 첨가하여 이 기준으로 관리하고 있다.¹ 이 기준 주입농도를 일정하게 유지할 때 가스누설시 취기약화로 인한 사고를 미연에 방지 가능하므로 적정량 첨가여부를 확인하는 것이 필요하다. 그리하여 황화합물을 정량적으로 분석하는 것이 중요하며 분석기기로는 GC/MS¹, GC/FPD^{2,3}, GC/SCD^{4,5} 등이 있다.

본 연구에서는 GC/FPD을 사용하여 황화합물을 분석하였다. 단백질 구조와 기질과의 상호작용을 연구하는 QSAR⁷⁻¹¹(quantitative structure activity relationship)과 유사하게 크로마토그래피에서도 고정상과 이동상과의 상호작용에 의한 용리시간 연구(QSRR: quantitative structure retention relationship)가 가능하다. 크로마토그래피에서 용리시간은 컬럼안의 고정상과 이동상의 용질사이의 상호작용에 의해 결정된다. 두 가지 계 사이의 상호작용은 다음의 설명인자(descriptor)에 의해 결정되며, 그 종류는 아래와 같다. (a) 공간적인 설명인자 (b)기하학적 설명인자 (c)전기적 설명인자 (d) 그외 물리화학적 설명인자가 있다. 공간적 설명인자에는 분자량, 분자연결지수(molecular connectivity indices)등이며 기하학적인 설명인자에는 판성능률, 반델발스 부피, 표면적, 표면계수, 탄소원자수이며 전기적 설명인자에는 전하량, 분자쌍극자모멘트 등이 있다.

QSRR을 통해 다음의 사실을 유추할 수 있다. 첫째는 용리시간에 영향을 주는 요소로서 용질과 고정상의 물리화학적 성질을 조사하는 것이며, 둘째는 이동상 물질의 독성 등으로 인한 위험인자 때문에 실험이 불가능한 경우의 용리시간을 예측할 수 있다.

작용기가 -SH인 메르캅탄류나 황화물들은 불쾌한

냄새가 강하여 분석시에 악취 처리 시스템 등의 환경안전설비가 필수적이다. 그리하여 실험이 난해한 경우가 많으므로 독성이 작으며 취기가 약한 물질 중심으로 QSRR 관계식을 얻어 쉽게 용리시간을 예측하는 것이 필요하다. 본 연구에서는 통계프로그램인 SAS를 사용하여 다중선형회귀분석으로 용리시간에 영향을 주는 설명인자를 찾고 미지의 황화합물의 용리시간에 관한 예측식을 구하여 미지의 황화합물에 적용하고자 하였다.

실 험

시 약. 표준가스는 일부 구입하였으며, 일부는 액상의 표준물질을 에탄올에 녹여 표준용액으로 한 후, 질소 바탕가스로 하는 5리터 시료채취용기에 마이크로주사기로 표준용액을 정량 주입하여 제조하였다. 에틸메르캅탄(EM)은 ACROS사, 이소프로필메르캅탄(IPM), 노말프로필메르캅탄(NPM), 황화이메틸(DMS), 황화이에틸(DES)은 Wako 순정화학사, 황화에틸메틸(EMS)는 Fluka사, 테트라하이드로티오펜(THT), 2-클로르티오펜(CTE), 티오펜(TE)은 Aldrich사 제품을 구입하였으며, 표준가스로는 미국의 MG industries사에서 EM 9.6 ppm(바탕가스는 프로판임), TBM(10.3 ppm)/DMS(6.2 ppm)/THT(4.1 ppm)/(바탕가스는 프로판임), TBM(3.2 ppm)/THT(6.8 ppm)/(바탕가스는 메탄임), DMS(10.32 ppm)/(바탕가스는 프로판임)에서, 황화수소(88 ppm/바탕가스는 질소임), 이황화탄소(58 ppm/바탕가스는 질소임), 이산화황(89 ppm/바탕가스는 질소임)은 한국표준과학연구원에서 구입하였다.

장비 및 분석조건. 분석장비는 휴렉팩카드사 제품 GC5890series II이며 검출기는 염광광도검출기(Flame photometric detector)이고 컬럼은 Supelco사 제품 HP-1(2-4158 SPB SulfurTM dimethylpolyoxylsilane 30m × 0.32 mm I.D., 필름두께는 4.00 μm)이었다. 분석 조건은 시료루프의 용적은 5.0 ml, 무분할, 시료주입구 온도는 150 °C, 검출기 온도는 280 °C, 운반기체는 질소이며 유속은 2.5 ml/min이었다. 오븐 온도는 30 °C에서 10.5분간 유지후 15 °C/min 비율로 150 °C 까지 상승시켰다.

분자구조의 설계 및 설명인자의 계산. 분자구조는 INSIGHT II 프로그램을 사용하여 구하였다. (a)

Table 1. Physical meaning for descriptors

Descriptors	Physical meaning
sqmw	square root of molecular weight
bp	boiling point
dp ²	square of molecular dipole moment
dp	molecular dipole moment

Table 2. Correlation matrix for MLR

	sqmw	boiling point (bp)	molecular dipole moment (dp)
sqmw	1.000		
boiling point(bp)	0.283	1.000	
moelcular dipole moment(dp)	0.127	0.546	1.000

분자의 골격구조를 스케치하여 저장한다. (b) MOPAC(MNDO)프로그램으로 분자 에너지를 최소화하여 각 분자 구조의 결합길이 및 결합각 등을 구

하며 분자 쌍극자모멘트 등의 설명인자를 계산한다. 15가지 황화합물의 상대적 용리시간은 기체크로마토그래피를 통해 얻었으며(Table 3, Table 5참조) 그 중에 대표적인 크로마토그램을 Fig. 1에 나타내었다. 설명인자(descriptors)들은 MOPAC 프로그램을 사용하여 구하거나 황화합물관련 핸드북^{12,13,14}에서 참조하였다.

기체의 확산속도는 분자의 평균속도($\bar{v}=8RT/3M$)에 비례하는 양이므로 분자량이 큰 물질일수록 늦게 용출될 것으로 예상된다. 일반적으로 유사한 화학적 성질을 띠고 있는 물질의 분자량은 끓는점에 비례하리라 예상되지만, 설명인자(descriptor)의 인자분석에 의하면 황화합물의 경우에는 끓는점과 분자량사이의 상관계수는 0.283로 충분히 선형적으로 독립적이어¹⁴ 우리의 통계분석에서는 분자량의 제곱근(sqmw), 끓는점(bp), 분자 쌍극자모멘트(dp)를 설명인자로 사용하였다(Table 2 참조).

Table 3. RTs, RRTs and Descriptors for training set

Compound	RT(min)*	n [#]	RRT	bp(°K)	sqmw	dp	dp ²
H ₂ S	1.676±0.0216	5	1.000	213	5.83	1.10	1.21
SO ₂	1.800±0.0361	3	1.073	263	8.004	1.60	2.56
EM	4.415±0.035	11	2.634	308	7.874	1.60	2.54
CS ₂	5.738±0.0567	4	3.424	320	8.718	0.00	0.00
IPM	6.517±0.0725	4	3.888	325	8.718	1.57	2.47
TBM	8.823±0.0699	8	5.264	336	9.847	1.66	2.76
EMS	10.376±0.0768	6	6.191	339	8.718	1.56	2.43
CTE	17.070±0.0121	3	10.185	401	10.89	1.80	3.24
THT	17.635±0.0119	4	10.522	394	9.381	1.75	3.06
THE	22.59±0.0768	3	13.47	358	9.173	0.55	0.30

*: Confidence limits for 99% probability, #: Number of measurements.

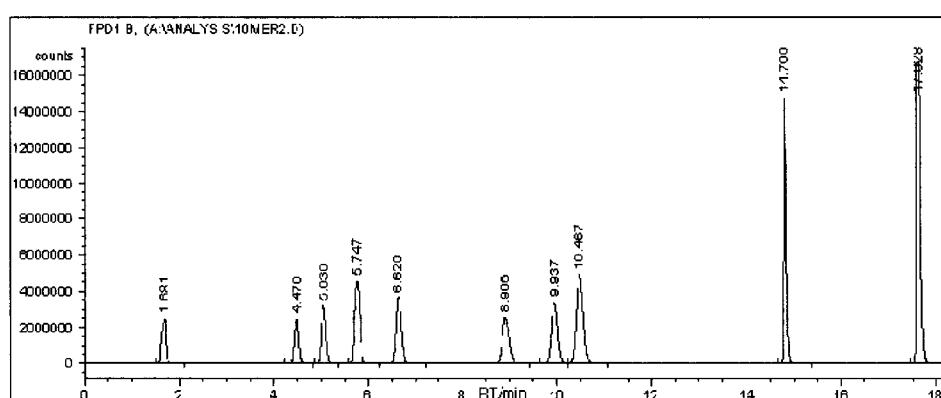


Fig. 1. Retention time (RT) of 10 sulfur compounds.

결과 및 고찰

H_2S , EM, CS₂, IPM, TBM, EMS, THT, 2-chlorothiophene, thiophene 등의 기체크로마토그래피에 의한 상대적 용리시간을 다중회귀분석으로 상대적 용리시간(RRT)에 관한 예측식은 다음과 같다(Table 4, Fig. 2 참조).

$$\text{RRT} = 0.121\text{bp} + 14.39\text{dp} - 8.94\text{dp}^2 + 0.0741\text{sqmw} - 35.78 \quad (1)$$

$(N=8, R^2=0.989, v=0.175, F=66.21)$

예측식의 신뢰도는 상관계수와 표준편차에 의하여 구할 수 있다. 분산(v)는 다음의 식으로 구한다.

$$v = 1/N \sum_i^N E_i^2 \quad (2)$$

$$E_i = \text{예측치}(RRT_i) - \text{관측치}(RRT_i)$$

여기서 RRT_i 는 화합물 i 의 상대적 용리시간이다. N 은 분석대상 물질의 수이다. 8개의 황화합물에 대하여 (2)식으로 분산을 얻으면 0.175이며, SO₂, DMS, NPM, DES, DMSO 등의 5개 황화합물의 예측치 RRT는 각각의 황화합물의 설명인자를 (1)식에 대입하여 얻었다(Table 5 참조). 이 결과에 따르면 산

Table 4. Statistical parameters in multiple linear regression of RRTs for five sulfur compounds in training set

Statistical parameters	Values of statistical parameters	Partial R ²
Intercept	-35.78(±2.92)	.
bp	0.120(±0.0118)	0.663
sqmw	0.0741(±0.456)	0.316
dp	14.389(±2.082)	0.0021
dp ²	-8.937(±1.134)	6.4 × 10 ⁻⁵
F	66.2	.
R ²	0.989	.
R _{adj} ²	0.974	.

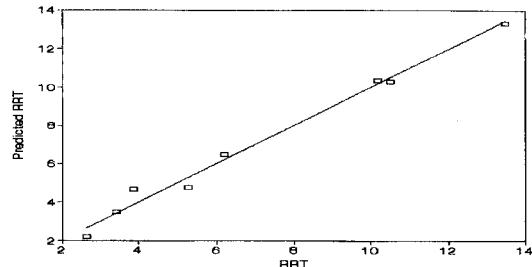


Fig. 2. Training set pf RRT for 8 sulfur compounds empolying squares are calculated values by MLR in SAS program.

소원자가 존재하는 DMSO와 SO₂의 경우는 예측치와 관측치 사이에 큰 차이를 보여 주고 있으나 작용기가 -SH, -S-인 경우에는 차이가 작아, 그 분산은 0.432이다. 즉 황원자에 산소가 인접한 황화합물 분자에 대하여는 설명인자가 4개인 현 시스템의 QSRR의 정확도는 낮은 편이다(Table 3, Fig. 3 참조).

Oaks 등은 전자포획검출기(ECD)와 수소연소검출기(HFD)로 여러 황화합물을 분석한 바 있다. 그 경우에는 분석하는 오분의 온도조건이 140 °C로 일정하게 유지되었으며 충전용 컬럼을 사용하였다(충전물질은 10% Carbowax 20M on Chromosobw(60/80 mesh)임). 이동상의 유속을 50 ml/min로 하였을 때, 4개의 동일한 설명인자를 시스템으로 하는 모델을 사용하여 QSRR을 적용한 결과 $R^2=1.00$ 으로 직선도가 매우 높은 결과를 보여 주었다. 본 연구진의 실험의 통계분석에 의한 RRT들의 R^2 가 0.989이며 산소원자가 없는 미지의 황화합물에 대한 예측되는 RRT는 실험치에 대한 분산값이 0.432로서 비교적 작아 양호한 QSRR임을 알 수 있다. 반면에 Oaks 등의 결과는 일부 화화합물에 대한 R^2 값만 고려한다면 매우 좋은 분석 방법 및 결과라 생각할 수 있지만, 황화수소와 이산화황, 메틸메르캅탄의 RRT가 동일하여 분석성능이 양호하지 않음을 알 수 있다. 그러

Table 5. RTs, RRTs and Descriptors for testing set sulfur compounds

Compound	RT(min)*	n [#]	RRT (Observed)	RRT (Predicted)	bp (°K)	sqmw	dp	dp ²
SO ₂	1.800±0.012	3	1.073	-3.29	263	8.004	1.60	2.56
DMS	4.952±0.0369	9	2.955	3.06	309	7.874	1.566	2.452
NPM	9.873±0.0680	8	5.891	5.56	341	8.718	1.499	2.247
DES	14.841±0.250	4	8.855	9.94	365	9.487	1.506	2.268
DMSO	17.40±0.0116	3	10.35	-76.5	462	8.84	4.20	17.64

*: Confidence limits for 99% probability, #: Number of measurements

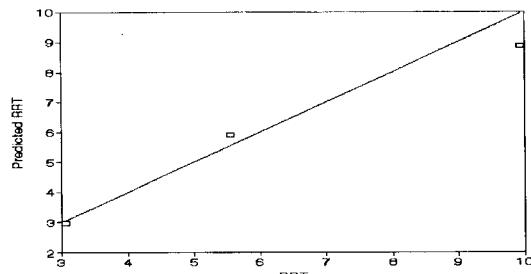


Fig. 3. Testing set RRT for 3 sulfur compounds empty squares are calculated values by equation (1).

나 우리가 사용한 컬럼(100% dimethylpolysiloxane) 및 분석조건에서는 R^2 은 약간 작지만 동일한 분자량 및 유사한 끓는점을 가지는 황화물에 대하여도 분리성 능이 뛰어남을 보여 준다.

Table 4의 내용을 (1)식으로 표현 할 수 있고, 용리 시간에 영향을 주는 요소는 끓는점, 분자량, 분자쌍극자모멘트의 순서이다. (1)식에 각각의 세가지 황화합물 분자에 설명인자를 대입하여 계산한 결과를 Table 5와 Fig. 3에 실었다. DMS, NPM, DES에 대한 예측치는 실험한 결과와 근접한 값을 보여주고 있다.

끓는점의 영향. Table 4에 의하면 끓는점에 의한 부분 R^2 이 0.663으로서, 끓는점이 이동상 용질의 분리에 가장 큰 영향이 있음을 보여 준다. 이는 이동상의 용질의 용리시간은 끓는점에 따라 일반적으로 증가한다는 이론에 일치한다. 황화합물의 분리에서도 나타나고 있다. 끓는점의 설명인자 계수는 0.121로 끓는점에 따라 용리시간도 증가함을 보여 주나 EMS의 끓는점은 66 °C, NPM은 68 °C 이지만 관측 결과는 각각 10.376분, 9.873분으로 나타나고 있다. 이러한 결과는 끓는점 이외에 이동상 용질과 고정상의 물질사이에 또 다른 상호작용이 있음을 암시한다.

분자량 및 분자쌍극자모멘트의 영향. 이동상의 운반가스에 의해 이동상의 용질은 일정속도로 용리된다. 무거운 분자일수록 동일한 온도조건하에서 기체의 확산속도는 분자량의 제곱근의 역수에 비례하는 양이므로 일반적으로 늦게 용출될 것으로 예상되나 Table 3, 4, 5에 의하면 $R^2=0.316$ 으로 영향이 작으며 같은 분자량인 CS_2 의 용리시간은 5.7분대, NPM은 9.8분대로서 4.1분이상의 큰 차이를 보여준다. 두 황화합물의 경우에서 선형대칭성분자인 CS_2 의 쌍극자모멘트는 0이며 NPM의 쌍극자모멘트는 1.641로서 큰 차이를 가지고 있으므로 끓는점에 의한 효과외에

Table 6. RRTs and Descriptors for sulfur compounds in literature

Compound	RRT (Observed)	bp (°K)	sqmw	dp	dp ²
SO ₂	1.00	263	8.004	1.60	2.56
MM	1.00	279	6.928	1.52	2.31
EM	7.874	308	7.847	1.60	2.54
DMS	3.886	309	7.874	1.55	2.42
DES	8.794	365	9.487	1.54	2.37

Table 7. Statistical parameters in multiple linear regression of RRTs for five sulfur compounds in training set

Statistical parameters	Values of statistical parameters	Partial R ²
Intercept	-347.3	.
bp	0.0464	0.8922
sqmw	0.1155	0.8285
dp	443.96	0.06935
dp ²	-142.25	0.07098
R ²	1.00	.

쌍극자모멘트로 의한 극성도 차이에 의해 용질의 분리가 일어난다.

분석용으로 사용한 HP-1 컬럼의 고정상은 100%의 디메틸폴리실리옥сан(dimethyl polysiloxane)으로 무극성이다. 대부분의 황화합물은 극성이 작은 물질이나 일정 온도에서 분자내의 운동에 의한 섭동에 의해 순간적으로 극성을 띠는 쌍극자모멘트가 존재한다. 분자 쌍극자모멘트가 작으면 분자 극성도 작아져 고정상 물질과 반발력의 감소현상으로 늦게 용출되며 1.40D보다 큰 물질에서 쌍극자모멘트 증가시 일반적으로 늦게 용출되는 현상이 있다. 이런 결과를 토대로 두 현상을 만족시킬 수 있는 예측식을 구한 결과 (1)식과 같이 쌍극자모멘트에 대하여 2차식으로 표현되며, 분자쌍극자모멘트가 0.805D에서 용출속도가 작으며 이 값을 중심으로 증가하는 경향을 띠어 용출속도가 감소한다.

분자구조의 영향. -SH작용기를 가지고 있는 메르캅탄류는 일반적으로 -S-작용기의 사슬형황화물보다 상대적으로 용리속도가 작은 경향을 보여주고 있다. 그 이유는 분자 구조의 대칭성이 황화물이 메르캅탄류보다 높기 때문이다. Slot이론에 의하면 대칭성이 높은 분자일수록 고정상의 필름내벽의 Slot에 왕래하는 횟수가 많아져 사슬형황화물이 늦게 용출되는 것으로 생각된다. 같은 분자량 및 유사한 분

자쌍극자모멘트를 가지는 메르캅탄에서도 NPM 및 IPM의 용리시간은 각각 9.873분, 6.517분으로 3.35분 정도의 차이를 보여 준다. 이 이유는 용리시간의 차이가 많이 나는 이유는 분자구조의 대칭성에 의한 것으로 생각된다. 분자량이 90인 TBM은 다른 황화물보다 상대적으로 용리속도가 큰 것은 구형에 가까운 3차원적 대칭구조(C_{3v})로서 Slot에 들어가기 어려우므로 빨리 용출되는 것으로 생각된다.

결 론

8개의 황화물의 용리시간은 (1)식에 보여준 바와 같이 상관계수의 제곱이 0.989로서 높은 직선도를 보여 주고 있으며 3개의 황화합물에 대한 계산된 값과 관측된 값 사이에는 차이는 12.3%미만으로 양호한 회귀결과를 가진다. 용리시간은 끓는점에 의한 영향이 가장 크며(부분상관계수의 제곱=0.663) 분자쌍극자모멘트 0.805D에서 높은 용리속도를 보여준다. -S-작용기를 가지는 사슬형 화합물 또는 구형 구조에 가까운 TBM은 빨리 용출되는 결과를 보여주었다.

이 연구는 (부분적으로) 1997년 교육부 기초과학 육성연구비(BSRI-97-3414)의 지원에 의한 것임.

인 용 문 헌

1. Myung, S. W.; Huh, S. J.; Kim, J. S.; Kim, Y.J.;

- Kim, M.S.; Kim, Y.G.; Kim, W.H.; Kim, B. H. *J. Chromatogr. A*, **1997**, 791, 367.
- 2. Rygle, K. J.; Feulmer, G.P.; Scheideman, R. F. *J. Chromatogr. Sci.* **1984**, 22, 514.
- 3. Brody, S. S.; Chaney, J. E. *J. Gas Chromatogr.* **1966**, 4, 2.
- 4. Tuan, H. P.; Jansen, H.-G.; Kuiper van Loo, E. M. *Vlap High Resolut. Chromatogr.* **1995**, 18, 525.
- 5. Tuan, H. P.; Jansen, H.-G.; Kramers, C. A.; Kuiper van Loo, E. M. *Vlap High Resolut. Chromatogr.* **1995**, 18, 333.
- 6. 한국가스안전공사, 연료가스내 부취제 적정농도관리 개선 방안에 관한 연구, 1997.
- 7. Andrea, T. A.; Kalayeh, H. *J. Med. Chem.* **1991**, 34, 2824.
- 8. Cronin, M. T. D.; Dearden, J. C. *Quant. Struct-Act. Related.* **1995**, 14, 1.
- 9. Cronin, M. T. D.; Dearden, J. C. *Quant. Struct-Act. Related.* **1995**, 14, 117.
- 10. Bartlett A.; Dearden, J. C. *Quant. Struct-Act. Related.* **1995**, 14, 258.
- 11. Aoyama T.; Suzuki Y.; Ichikawa, H. *J. Med. Chem.* **1990**, 33, 2583.
- 12. Merk index 1996 12th edition.
- 13. Matheson Gas Data book 1980 6th edition.
- 14. CRC handbook of chemistry and physics, David R. Lide editor-in Chief 76th edition 1995-1996.
- 15. 송문섭 외, SAS를 이용한 통계분석자료분석, 1993, 자유아카데미.
- 16. CRC handbook of chromatography vol I, CRC press (editor, Gunter Zweig, Joseph Sherma).
- 17. Oaks, D. M; Hartmann, H.; Dimick, K. P. *Anal. Chem.*, **1964**, 36, 1560.