

기체크로마토그래피

2021

(General Rules for Gas Chromatography)

1.0 원리 및 적용범위

이 법은 기체시료 또는 기화한 액체나 고체시료를 운반가스 (carrier gas)에 의하여 분리 후 관내에 전개시켜 기체상태에서 분리되는 각 성분을 크로마토그래프로 분석하는 방법으로, 무기물 또는 유기물의 대기오염물질에 대한 정성, 정량 분석에 이용한다.

2.0 일반사항

이 시험조작에 있어 화학분석에 공통적인 일반사항은 ES 01000 총칙에 따른다.

3.0 개요

이 법에서 충전물로서 흡착성 고체분말을 사용할 경우에는 기체-고체 크로마토그래피, 적당한 담체 (solid support)에 고정상 액체를 함침시킨 것을 사용할 경우에는 기체-액체 크로마토그래피라 한다.

3.1 일정유량으로 유지되는 운반가스 (carrier gas)는 시료도입부로부터 분리관내를 흘러서 검출기를 통하여 외부로 방출된다. 이때, 시료도입부, 분리관, 검출기 등은 필요한 온도를 유지해 주어야 한다.

3.2 시료도입부로부터 기체, 액체 또는 고체시료를 도입하면 기체는 그대로, 액체나 고체는 가열기화되어 운반가스에 의하여 분리관내로 송입되고 시료중의 각 성분은 충전물에 대한 각각의 흡착성 또는 용해성의 차이에 따라 분리관 내에서의 이동속도가 달라지기 때문에 각각 분리되어 분리관 출구에 접속된 검출기를 차례로 통과하게 된다.

3.3 검출기에는 원리에 따라 여러 가지가 있으며 성분의 양과 일정한 관계가 있는 전기신호로 변환시켜 기록계 (또는 다른 데이터 처리장치)에 보내져서 분리된 각 성분 대응하는 일련의 곡선 봉우리가 되는 크로마토그램 (chromatogram)을 얻게 된다.

3.4 실제로 어떤 조건에서 시료를 분리관에 도입시킨 후 그 중의 어떤 성분이 검출되어 기록지 상에 봉우리로 나타날 때까지의 시간을 보유시간 (retention time)이라 하며 이 보유시간에 운반가스의 유량을 곱한 것을 보유 (retention volume)이라 한다.

이 값은 어떤 특정한 실험조건 하에서는 그 성분물질마다 고유한 값을 나타내기 때문에 정성분석을 할 수 있으며 또 기록지에 그려진 곡선의 넓이 또는 봉우리의 높이는 시료성분량과 일정한 관계가 있기 때문에 이것에 의하여 정량분석을 할 수가 있다.

4.0 장치

이 장치의 기본구성은 그림 1과 같으며 이 기본구성을 복수열로 조합시킨 형식이나 복수열유로로 검출기의 신호를 서로 보상하는 형식도 있다.

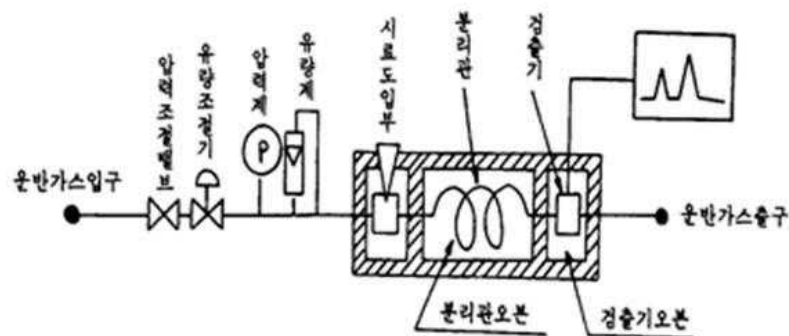


그림 1. 장치의 기본구성

4.1 가스유로계

4.1.1 운반가스유로

운반가스유로는 유량조절부와 분리관유로로 구성된다.

4.1.1.1 유량조절부는 분리관입구의 압력을 일정하게 유지하여 주는 압력조절밸브, 분리관내를 흐르는 가스의 유량을 일정하게 유지하여 주는 유량조절기 등으로 구성되며 필요에 따라 유량계가 첨부되어야 한다. 유량조절기를 갖는 장치는 유량조절기의 일차측 압력을 일정하게 유지해 주어야 하며 배관의 재료는 내면이 깨끗한 금속이어야 한다.

4.1.1.2 분리관유로는 시료도입부, 분리관, 검출기기배관으로 구성된다. 배관의 재료는 스테인리스강 (stainless steel)이나 유리 등 부식에 대한 저항이 큰 것이어야 한다.

4.1.2 연소용 가스, 기타 필요한 가스의 유로

이온화 검출기나 다른 검출기를 사용할 때 필요한 연소용 가스, 청소가스 (scavenge gas) 기타 필요한 가스의 유로는 각각 전용조절기구가 갖추어져야 하고 필요에 따라 압력계 또는 유량계가 첨부되어야 한다. 배관의 재료는 4.1.1.1과 같다.

4.2 시료도입부

4.2.1 주사기를 사용하는 시료도입부는 실리콘고무와 같은 내열성 탄성체격막이 있는 시료 기화실로서 분리관 온도와 동일하거나 또는 그 이상의 온도를 유지할 수 있는 가열 기구가 갖추어져야 하고, 필요하면 온도조절기구, 온도측정기구 등이 있어야 한다.

4.2.2 가스 시료도입부는 가스계량관 (통상 0.5 mL ~ 5 mL)과 유로변환기구로 구성된다.

4.3 가열오븐

4.3.1 분리관 오븐 (Column Oven)

분리관 오븐은 내부용적이 분석에 필요한 길이의 분리관을 수용할 수 있는 크기이어야 하며 임의의 일정온도를 유지할 수 있는 가열기구, 온도조절기구, 온도측정기구 등으로 구성된다. 온도조절 정밀도는 ± 0.5 °C의 범위 이내 전원 전압변동 10 %에 대하여 온도변화 ± 0.5 °C 범위 이내 (오븐의 온도가 150 °C 부근일 때)이어야 한다. 또 승온 가스크로마토그래프에서는 승온기구 및 냉각기구를 부가한다. 단, 정온가스크로마토그

래프에서는 분리관 오븐에 검출기를 장치한 것도 무방하지만 이때에는 다음 4.3.2의 조건에 만족해야 한다.

4.3.2 검출기 오븐 (Detector Oven)

검출기 오븐은 검출기를 한 개 또는 여러 개 수용할 수 있고 분리관 오븐과 동일하거나 그 이상의 온도를 유지할 수 있는 가열기구, 온도조절기구 및 온도측정기구를 갖추어야 한다.

방사성 동위원소를 사용하는 검출기를 수용하는 검출기 오븐에 대하여는 온도조절기구와는 별도로 독립작용 할 수 있는 과열방지기구를 설치해야 한다. 가스를 연소시키는 검출기를 수용하는 검출기 오븐은 그 가스가 오븐 내에 오래 체류하지 않도록 된 구조이어야 한다.

4.4 검출기

기체크로마토그래피 분석에 사용하는 검출기는 각각 그 목적에 따라 다음과 같은 것을 사용한다.

4.4.1 열전도도 검출기

열전도도 검출기 (TCD, thermal conductivity detector)는 금속 필라멘트 (filament), 전기저항체 (thermistor)를 검출소자로 하여 금속판 (block) 안에 들어있는 본체와 안정된 직류전기를 공급하는 전원회로, 전류조절부, 신호검출 전기회로, 신호 감쇄부 등으로 구성된다. 네 개로 구성된 필라멘트에 전류를 흘려주면 필라멘트가 가열되는데, 이 중 2개의 필라멘트는 운반 기체인 헬륨에 노출되고 나머지 두 개의 필라멘트는 운반 기체에 의해 이동하는 시료에 노출된다. 이 둘 사이의 열전도도 차이를 측정함으로써 시료를 검출하여 분석한다. 열전도도 검출기는 모든 화합물을 검출할 수 있어 분석 대상에 제한이 없고 값이 싸며 시료를 파괴하지 않는 장점에 비하여 다른 검출기에 비해 감도 (sensitivity)가 낮다.

4.4.2 불꽃이온화 검출기

불꽃이온화 검출기 (flame ionization detector, FID)는 수소 연소 노즐 (nozzle), 이온 수

집기 (ion collector)와 전극 및 배기구로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다. 대부분의 유기화합물은 수소와 공기의 연소 불꽃에서 전하를 띤 이온을 생성하는데 생성된 이온에 의한 전류의 변화를 측정한다. 불꽃이온화 검출기는 대부분의 화합물에 대하여 열전도도 검출기보다 약 1 000 배 높은 감도를 나타내고 대부분의 유기화합물의 검출이 가능하므로 가장 흔히 사용된다. 특히 탄소 수가 많은 유기물은 10 pg 까지 검출할 수 있어 대기 오염 분석에서 미량의 유기물을 분석할 경우에 유용하다. 불꽃이온화 검출기에 응답하지 않는 물질로는 비활성 기체, O₂, N₂, H₂O, CO, CO₂, CS₂, H₂S, NH₃, N₂O, NO, NO₂, SO₂, SiF₄ 및 SiCl₄ 등이 있다. 또한 감도가 다소 떨어지는 시료로는 할로젠, 아민, 하이드록시기 등의 치환기를 갖는 시료로써 치환기가 증가함에 따라 감도는 더욱 감소한다.

4.4.3 전자 포획 검출기

전자 포획 검출기 (electron capture detector, ECD)는 방사성 물질인 Ni-63 혹은 삼중수소로부터 방출되는 β선이 운반 기체를 전리하여 이로 인해 전자 포획 검출기 셀 (cell)에 전자구름이 생성되어 일정 전류가 흐르게 된다. 이러한 전자 포획 검출기 셀에 전자친화력이 큰 화합물이 들어오면 셀에 있던 전자가 포획되어 이로 인해 전류가 감소하는 것을 이용하는 방법으로 유기 할로젠 화합물, 나이트로 화합물 및 유기 금속 화합물 등 전자친화력이 큰 원소가 포함된 화합물을 수 ppt의 매우 낮은 농도까지 선택적으로 검출할 수 있다. 따라서 유기 염소계의 농약분석이나 PCB (polychlorinated biphenyls) 등의 환경오염 시료의 분석에 많이 사용되고 있다. 그러나 탄화수소, 알코올, 케톤 등에는 감도가 낮다. 전자 포획 검출기 사용 시 주의사항으로는 운반 기체에 수분이나 산소 등의 오염물이 함유되어있는 경우에는 감도의 저하나 검정곡선의 직선성을 잃을 수도 있으므로 고순도 (99.9995 %)의 운반 기체를 사용하여야 하고 반드시 수분 트랩 (trap)과 산소 트랩을 연결하여 수분과 산소를 제거할 필요가 있다.

4.4.4 질소인 검출기

질소인 검출기 (nitrogen phosphorous detector, NPD)는 불꽃이온화 검출기와 유사한 구성에 알칼리금속염의 튜브를 부착한 것으로 운반 기체와 수소기체의 혼합부, 조연기체 공급구, 연소노즐, 알칼리원, 알칼리원 가열기구, 전극 등으로 구성된다. 가열된 알칼리금속염은 촉매 작용으로 질소나 인을 함유하는 화합물의 이온화를 증진시켜 유기 질소 및

유기 인 화합물을 선택적으로 검출할 수 있다. 질소-인 검출기에서 질소나 인을 함유하는 화합물에 대한 감도는 일반 탄화수소 화합물에 대한 감도의 약 100 000 배로 질소 또는 인 화합물에 대한 선택성이 커서, 살충제나 제초제의 분석에 일반적으로 사용된다.

4.4.5 불꽃 열이온 검출기

불꽃 열이온화 검출기 (flame thermoionic detector, FTD)는 위의 질소인 검출기와 같은 검출기이다.

4.4.6 불꽃 광도 검출기

불꽃 광도 검출기 (flame photometric detector, FPD)의 구성은 불꽃이온화 검출기와 유사하고 운반기체와 조연기체의 혼합부, 수소 기체 공급구, 연소 노즐, 광학 필터, 광전증배관 (photomultiplier tube) 및 전원 등으로 구성되어 있다. 기본 원리는 황이나 인을 포함한 탄화수소 화합물이 불꽃이온화 검출기 형태의 불꽃에서 연소 될 때 화학적인 발광을 일으키는 성분을 생성하는데 시료의 특성에 따라 황 화합물은 393 nm, 인 화합물은 525 nm의 특정 파장의 빛을 발산한다. 이들 빛은 광학 필터 (황 화합물은 393 nm, 인 화합물은 525 nm)를 통해 광전증배관에 도달하고, 이에 연결된 전자 회로에 신호가 전달되어 황이나 인을 포함한 화합물을 선택적으로 분석할 수 있다. 불꽃 광도 검출기에 의한 황 또는 인 화합물의 감도 (sensitivity)는 일반 탄화수소 화합물에 비하여 100 000 배 커서, H₂S나 SO₂와 같은 황 화합물은 약 200 ppb까지, 인 화합물은 약 10 ppb까지 검출이 가능하다.

4.4.7 광이온화 검출기

광이온화 검출기 (photo ionization detector, PID)는 10.6 eV의 자외선 (UV) 램프에서 발산하는 120 nm의 빛이 벤젠이나 톨루엔과 같은 대부분의 방향족 화합물을 충분히 이온화시킬 수 있고, 또한 H₂S, 헥세인, 에탄올과 같이 이온화 에너지가 10.6 eV 이하인 화합물을 이온화시킴으로써 이들을 선택적으로 검출할 수 있다. 그러나 메탄올이나 물 등과 같이 이온화 에너지가 10.6 eV보다 큰 화합물은 광이온화 검출기로 검출되지 않는다. 광이온화 검출기의 장점은 매우 민감하고, 잡음 (noise)이 적고, 직선성이 탁월하고 시료를 파괴하지 않는다는 것이다.

4.4.8 펄스 방전 검출기

펄스 방전 검출기 (pulsed discharge detector, PDD)는 시료를 헬륨 펄스 방전 (helium pulsed discharge)에 의해 이온화시키고 이로 인해 생성된 전자는 전극으로 모여서 전류의 변화를 가져온다. 펄스 방전 검출기는 전자 포획 (electron capture) 모드와 헬륨 광이온화 (helium photoionization) 모드로 이용할 수 있다. 전자 포획 모드에서는 기존의 전자 포획 검출기와 같이 전자 친화성이 큰 원소를 함유한 화합물인 프레온, 염소성 살충제 등의 할로젠 함유 화합물을 수 펨토그램 ($1 \text{ fg} = 10^{-15} \text{ g}$)까지 선택적으로 검출할 수 있는데 기존의 전자 포획 검출기와는 달리 방사성 물질을 사용하지 않아 안전하고 검출기의 온도를 400°C 까지 올려 사용할 수 있다. 헬륨 광이온화 모드에서는 대부분의 무기물 및 유기물을 검출할 수 있어 기존의 불꽃이온화 검출기 사용에 따른 불꽃이나 수소 기체의 사용이 문제가 되는 곳에서 불꽃이온화 검출기를 대체할 수 있다.

4.4.9 원자 방출 검출기

원자 방출 검출기 (atomic emission detector, AED)는 시료를 구성하는 원소들의 원자 방출 (atomic emission)을 검출하기 때문에 이용 범위가 광범위하다. 원자 방출 검출기의 구성은 캐필러리 컬럼의 마이크로파 유도 플라즈마 챔버로의 도입부, 마이크로파 챔버, 챔버의 냉각부, 회절격자와 원자선을 모아서 분산시키는 광학 거울, 컴퓨터에 연결된 광다이오드 배열기 (photodiode array)로 구성되어 있다. 컬럼에서 흘러나온 시료는 마이크로파로 가열된 플라즈마 구멍 (plasma cavity)으로 유입되고 화합물은 원자화되어 원자들은 플라즈마에 의해 들뜨게 된다. 들뜬 원자에 의해 방출된 빛은 광다이오드 배열기에 의해 파장에 따라 분리되어 각 원소에 대한 크로마토그램을 얻을 수 있다.

4.4.10 전해질 전도도 검출기

전해질 전도도 검출기 (ELCD, electrolytic conductivity detector)는 기준전극, 분석전극과 기체-액체 접촉기 (contactor) 및 기체-액체 분리기 (separator)를 가지고 있다. 전도도 용매를 셀에 주입하고 기준전극에 의해 전류가 흐르게 된다. 기체-액체 접촉기에서 기체 반응 생성물과 결합하게 되고 이 화합물은 분석 전극을 지나면서 액체상을 가진 기체-액체 분리기에서 기체상과 액체상으로 분리된다. 이때 전위계 (electrometer)가 기준전극과 분석 전극 사이의 전도도 차이를 측정함으로써 성분의 농도를 측정한다. 할로젠,

질소, 황 또는 나이트로아민 (nitroamine)을 포함한 유기화합물을 이 방법으로 검출할 수 있다.

4.4.11 질량 분석 검출기

질량 분석 검출기 (mass spectrometric detector, MSD)는 GC에 질량 분석기 (MS)를 부착하여 검출기로 사용한다. GC 컬럼에서 분리된 화합물이 질량분석기에서 이온화 되어 이온의 질량 대 전하 비 (m/z)로 분리하여 기록된다. 대부분의 화합물을 수 ng까지 고감도로 분석할 수 있다. 질량 분석기는 다양한 화합물을 검출할 수 있고, 조각난 패턴 (fragmentation pattern)으로 화합물 구조를 유추할 수도 있다.

5.0 운반가스 종류

5.1 운반가스

운반가스 (carrier gas)는 충전물이나 시료에 대하여 불활성이고 사용하는 검출기의 작동에 적합한 것을 사용한다. 일반적으로 열전도도형 검출기 (TCD)에서도 순도 99.8 % 이상의 수소나 헬륨을, 불꽃이온화 검출기 (FID)에서는 순도 99.8 % 이상의 질소 또는 헬륨을 사용하며 기타 검출기에서는 각각 규정하는 가스를 사용한다.

5.2 연소가스 공기 및 청소가스

공기, 수소 기타 사용 가스는 각 분석방법에서 규정하는 종류의 순도가스를 사용한다.

6.0 분리관, 충전물질 및 충전방법

6.1 분리관

분리관 (column)은 충전물질을 채운 내경 2 mm ~ 7 mm (모세관식 분리관을 사용할 수도 있다)의 시료에 대하여 불활성금속, 유리 또는 합성수지관으로 각 분석방법에서 규정하는 것을 사용한다.

6.2 충전물질

6.2.1 흡착형충전물

기체-고체 크로마토그래피에서는 분리관의 내경에 따라 표 1과 같이 입도가 고른 흡착성고체분말을 사용한다.

표 1. 분리관의 내경에 따른 흡착제 및 담체의 입경 범위

분리관 내경 (mm)	흡착제 및 담체의 입경 범위 (μm)
3	149 ~ 177 (100 ~ 80 mesh)
4	177 ~ 250 (80 ~ 60 mesh)
5 ~ 6	250 ~ 590 (60 ~ 28 mesh)

여기서 사용하는 흡착성 고체분말은 실리카겔, 활성탄, 알루미나, 합성제올라이트 (zeolite) 등이며, 또한 이러한 분말에 표면처리 한 것을 각 분석방법에 규정하는 방법대로 처리하여 활성화한 것을 사용한다.

6.2.2 분배형 충전물질

기체-액체 크로마토그래피에서는 위에 표시한 입경범위에서의 적당한 담체에 고정상 액체를 함침시킨 것을 충전물로 사용한다.

6.2.2.1 담체 (Support)

담체는 시료 및 고정상액체에 대하여 불활성인 것으로 규조토, 내화벽돌^[1], 유리, 석영, 합성수지 등을 사용하며 각 분석방법에서 전처리를 규정한 경우에는 그 방법에 따라 산처리, 알칼리처리, 실란처리 (silane finishing) 등을 한 것을 사용한다.

6.2.2.2 고정상액체 (Stationary Liquid)

고정상 액체는 가능한 한 다음의 조건을 만족시키는 것을 선택한다.

[1] 내화벽돌이라 함은 일반적인 내화점토를 사용한 것이 아니고 규조토를 주성분으로 한 내화온도 1 100 ℃ 정도의 단열벽돌을 뜻한다.

6.2.2.2.1 분석대상 성분을 완전히 분리할 수 있는 것이어야 한다.

6.2.2.2.2 사용온도에서 증기압이 낮고, 점성이 작은 것이어야 한다.

6.2.2.2.3 화학적으로 안정된 것이어야 한다.

6.2.2.2.4 화학적 성분이 일정한 것이어야 한다.

또한 이들 조건을 만족시키는 것으로서 표 1에 나타난 모양의 것이 일반적으로 널리 사용되고 있다. 이들 이외의 것으로서도 분석목적에 만족시키는 것이 있다면 사용하어도 상관없다.

표 2. 일반적으로 사용하는 고정상액체의 종류

종류	물질명
탄화수소계	헥사데칸 스쿠아란 (Squalane) 고진공 그리이스
실리콘계	메틸실리콘 페닐실리콘 사이아노실리콘 플루오린화규소
폴리글리콜계	폴리에틸렌글리콜 메톡시폴리에틸렌글리콜
에스테르계	이염기산다이에스테르
폴리에스테르계	이염기산폴리글리콜다이에스테르
폴리아미드계	폴리아미드수지
에테르계	폴리페닐에테르
기타	인산트라이크레실 다이에틸폼아미드 다이메틸설포란

6.2.2.3 조제방법

각 분석방법에서 규정한 담체에 지정된 농도 (질량분율 %)의 고정상액체를 다음의 방법에 의하여 되도록 균일하게 함침시킨다.[2]

6.2.2.3.1 100 mL의 충전물을 제조하는 경우

- (1) 약 100 mL의 담체를 300 mL ~ 500 mL의 비커 또는 플라스크에 취하여 담체의 무게를 1 g까지 구해둔다.
- (2) 따로 지정된 질량분율 %가 되도록 고정상 액체를 비커에 0.1 g까지 달아 넣고 담체와 거의 같은 부피의 지정된 유기용매를 가하여 용해시킨다.
- (3) (1)에서 취한 담체에 (2)에서 조제한 고정상 액체용액을 한꺼번에 가하여 함침시켜 용매의 냄새가 나지 않을 때까지 저어가며 공기를 통하여 건조시킨다. 필요한 경우에는 체로 쳐서 지정입도로 맞춘다.

6.2.3 다공성 고분자형 충전물

이 물질은 다이바이닐벤젠 (divinyl benzene)을 가교제 (bridge intermediate)로 스타이렌계 단량체를 중합시킨 것과 같이 고분자 물질을 단독 또는 고정상 액체로 표면처리하여 사용한다.

6.3 충전방법

내부를 잘 씻어 말린 분리관에 미리 한쪽 끝을 유리솜 (glass wool)으로 막고 진동을 주어 감압흡인하면서 충전물을 고르고 뽁뽁하게 채운 다음 남은 한쪽 끝을 유리솜으로 가볍게 막는다.

이 분리관은 그 충전물질의 최고 사용온도 부근에서 적어도 수 시간 동안 헬륨 또는 질소를 통하여 건조한다. 이때 건조에 의하여 감소되는 만큼의 충전물을 보충하여 채우고 더 이상 감소하지 않을 때까지 이 조작을 되풀이한다.

7.0 조작법

7.1 설치조건

[2] 저농도 고정상 액체 충전물의 제조는 여과법을 사용하여도 좋다.

7.1.1 기체크로마토그래프의 설치장소

설치장소는 진동이 없고 분석에 사용하는 유해물질을 안전하게 처리할 수 있으며 부식가스나 먼지가 적고 실험실 온도 5 °C ~ 35 °C, 상대습도 85 % 이하로서 직사광선이 쏘이지 않는 곳으로 한다.

7.1.2 전기관계

전기관계는 다음과 같은 조건을 갖추어야 한다.

7.1.2.1 전원

공급전원은 지정된 전력 및 주파수이어야 하고, 전원변동은 지정전압의 10 % 이내로서 주파수의 변동이 없는 것이어야 한다.

7.1.2.2 전자기유도

대형변압기, 고주파가열로와 같은 것으로부터 전자기의 유도를 받지 않는 것이어야 한다.

7.2 분석전의 준비

7.2.1 장치의 고정설치

7.2.1.1 가스류의 배관

장치를 설치하고 가스류의 배관을 한 다음 가스의 누출이 없는가를 확인한다. 이때 가스통은 화기가 없는 실외의 그늘진 곳에 넘어지지 않도록 고정하여 설치한다.

7.2.1.2 전기배선

장치에 전원을 배선하고 접지점에 접지선을 연결한다. 또 필요한 부분의 배선을 확인한다.

7.2.2 분리관의 부착 및 가스누출 시험

각 분석방법에 규정된 방법에 따라 제조된 분리관을 장치에 부착한 후 운반가스의 압력을 사용압력 이상으로 올리고, 분리관 등의 접속부에 비눗물 등을 칠하여 가수누출 시험을 하며 누출이 없음을 확인한다.

7.2.3 시료의 준비

분석하는 시료를 각 분석방법에 규정된 방법에 의하여 준비한다.

7.3 조작

7.3.1 분석조건의 설정

각 분석방법에 규정된 방법에 의하여 다음 항목을 소정의 값으로 조절한다.

7.3.1.1 운반가스 및 기타 가스류의 유량

7.3.1.2 분리관 온도 (승온법을 사용하는 경우에는 초기온도, 승온온도, 최종온도 등의 각종 프로그램)

7.3.1.3 시료 기화실 온도 및 검출기 온도

7.3.1.4 감도

7.3.1.5 기록지 이동속도

7.3.2 바탕선의 안정도 확인

검출기 및 기록계를 소정의 작동 상태로 하여 바탕선의 안전상태를 확인한다.

7.3.3 시료의 도입

7.3.3.1 액체시료

액체시료는 시료 주입량에 따라 적당한 부피의 미량주사기 (micro syringe, 1 μ L ~ 100 μ L)를 사용하여 시료 도입구로부터 빠르게 주입한다.

7.3.3.2 기체시료

보통 기체시료 도입장치를 사용하나 주사기 (통상 0.5 mL ~ 5 mL)를 사용하여 주입할 수도 있다.

7.3.3.3 고체시료

고체시료는 용매에 용해시켜 7.3.3.1의 방법으로 도입한다.

7.3.4 크로마토그램의 기록

시료 도입직후 크로마토그램에 시료도입점을 기입한다 (그림 2 참조).

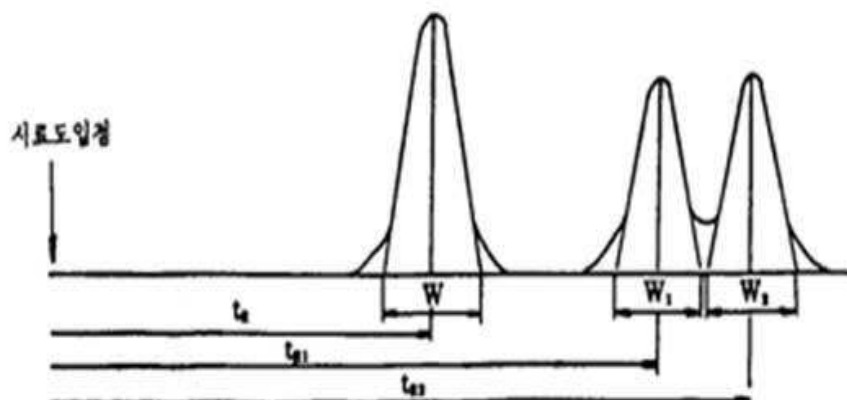


그림 2. 크로마토그램

시료의 봉우리가 기록계의 기록지 상에 진동이 없이, 또한 가능한 한 큰 봉우리를 그

리도록 성분에 따른 감도를 조절한다.

8.0 분리의 평가

8.1 분리관효율

분리관효율은 보통 이론단수 또는 1이론단에 해당하는 분리관의 길이 HETP (height equivalent to a theoretical plate)로 표시하며, 크로마토그램 (그림 2)상의 봉우리로부터 다음 식에 의하여 구한다.

$$\text{이론단수}(n) = 16 \cdot \left(\frac{t_R}{W} \right)^2 \quad (\text{식 1})$$

여기서, t_R : 시료도입점으로부터 봉우리 최고점까지의 길이 (보유시간)

W : 봉우리의 좌우 변곡점에서 접선이 자르는 바탕선의 길이

$$HETP = \frac{L}{n}$$

L : 분리관의 길이 (mm)

8.2 분리능

2 개의 접근한 봉우리의 분리의 정도를 나타내기 위하여 분리계수 또는 분리도를 가지고 다음과 같이 정량적으로 정의하여 사용한다.

$$\text{분리계수}(d) = \frac{t_{R2}}{t_{R1}} \quad \text{분리도}(R) = \frac{2(t_{R2} - t_{R1})}{W_1 + W_2} \quad (\text{식 2})$$

여기서, t_{R1} : 시료도입점으로부터 봉우리 1의 최고점까지의 길이

t_{R2} : 시료도입점으로부터 봉우리 2의 최고점까지의 길이

W_1 : 봉우리 1의 좌우 변곡점에서의 접선이 자르는 바탕선의 길이

W_2 : 봉우리 2의 좌우 변곡점에서의 접선이 자르는 바탕선의 길이

9.0 정성분석

정성분석은 동일 조건에서 특정한 미지성분의 머무름 값과 예측되는 물질의 봉우리의

머무름 값을 비교하여야 한다. 그러나 어떤 조건에서 얻어지는 하나의 봉우리가 한 가지 물질에 반드시 대응한다고 단정할 수는 없으므로 고정상 또는 분리관 온도를 변경하여 측정하거나 또는 다른 방법으로 정성이 가능한 경우에는 이 방법을 병용하는 것이 좋다.

9.1 머무름 값

머무름 값의 종류로는 머무름시간 (retention time), 머무름부피 (retention volume), 머무름비 (retention ratio), 머무름지표 (retention indicator) 등이 있다. 머무름시간을 측정할 때는 3 회 측정하여 그 평균치를 구한다. 일반적으로 5 분 ~ 30 분 정도에서 측정하는 봉우리의 머무름시간은 반복시험을 할 때 $\pm 3 \%$ 오차범위 이내이어야 한다. 머무름 값의 표시는 무효부피 (dead volume)의 보정유무를 기록하여야 한다.

9.2 다른 방법을 병용한 정성

다른 방법을 병용할 때에는 반응관, 사용검출기, 분취방법, 기타 사용방법 등에 대한 설명 및 의견을 덧붙일 수가 있다.

10.0 정량분석

정량분석은 각 분석방법에 규정하는 방법에 따라 시험하여 얻어진 크로마토그램 (chromatogram)의 재현성, 시료분석의 양, 봉우리의 면적 또는 높이와의 관계를 검토하여 분석한다. 이때 정확한 정량결과를 얻기 위해서는 크로마토그램의 각 곡선봉우리는 대칭적이고 각각 완전히 분리되어야 한다.

10.1 곡선의 면적 또는 봉우리의 높이 측정

곡선의 면적 또는 봉우리의 높이 중 어느 것을 사용할 것인가는 각 시험방법의 규정 또는 사용기기의 특성에 따라 결정한다.

10.1.1 봉우리의 높이 측정

곡선의 정점 (peak)으로부터 기록지 횡측으로 수직선을 내려 바탕선 (base line)과 교

차하는 점과 정점과의 거리를 봉우리의 높이로 한다.

10.1.2 곡선의 넓이 측정

곡선의 넓이는 다음 방법에 의하여 측정한다.

10.1.2.1 반 높이선 나비법

10.1.2.1.1 대칭적 봉우리

그림 3과 같이 봉우리 높이 (h)의 중앙으로부터 바탕선에 평행선을 그려 봉우리에 의하여 절단되는 선분을 반높이선 나비 (W)로 하며, 이것에 봉우리높이 (h)를 곱한 것을 봉우리면적 (A)으로 한다.

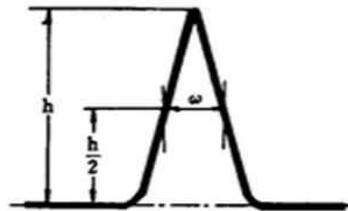


그림 3. 반높이선 나비법에 의한 봉우리 넓이 측정법
(대칭적 봉우리의 경우)

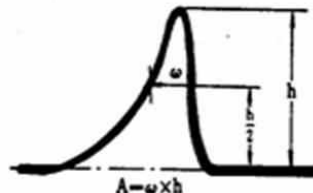


그림 4. 반높이선 나비법에 의한 봉우리 넓이 측정법
(앞으로 기울어진 봉우리의 경우)

10.1.2.1.2 앞으로 기울어진 봉우리

앞으로 기울어진 봉우리의 경우에도 10.1.2.1의 대칭적 봉우리의 측정방법이 적용될 수 있다.

10.1.2.1.3 꼬리를 끄는 봉우리

현저하게 꼬리를 끄는 봉우리에 대해서는 이 반높이선 나비법의 적용은 좋지 않다.

10.1.2.1.4 중복봉우리

2개 이상의 봉우리가 접근하여 중복된 경우, 그 정도가 가벼운 경우에는 앞에 말한 10.1.2.1의 측정방법을 적용할 수도 있으나 봉우리의 중복이 현저한 경우에는 적합치 않다.

10.1.2.2 적분기를 사용하는 방법

적분기에 표시된 기록 또는 지시값에 의한다. 단, 봉우리의 중복이 현저한 경우에 적용하는 것은 좋지 않다.

10.2 정량법

측정된 넓이 또는 높이와 성분량과의 관계를 구하는 데는 다음 방법에 의한다. 검정곡선 작성 후 연속하여 시료를 측정하여 결과를 산출한다.

10.2.1 절대검정곡선법

정량하려는 성분으로 된 순물질을 단계적^[3]으로 취하여 크로마토그램을 기록하고 봉우리넓이 또는 봉우리높이를 구한다. 이것으로부터 성분량을 횡축에 봉우리 넓이 또는

[3] 일반적으로 여러 점을 취하여 그림 5와 같은 검정곡선을 작성하여 정량을 하지만 기지량에 대한 1 점만을 취하고 이 점과 원점과를 이은 직선을 그려 검정곡선으로 하여 정량을 하는 수도 있다.

봉우리 높이를 종축에 취하여 그림 5와 같이 검정곡선을 작성한다. 동일 조건에 시료를 도입하여 크로마토그램을 기록하고 봉우리높이 (또는 봉우리넓이)로부터 검정곡선에 따라 분석하려는 각 성분의 절대량을 구하여 그 조성을 결정한다. 이 방법은 전체 측정조작을 엄밀하게 일정 조건에서 할 필요가 있다. 이 경우에는 검정곡선을 그리지 않고 직접 비례계산으로 정량하여도 좋다. 단, 이 1 점 절대법에서는 직선상의 확인이 필요하다.

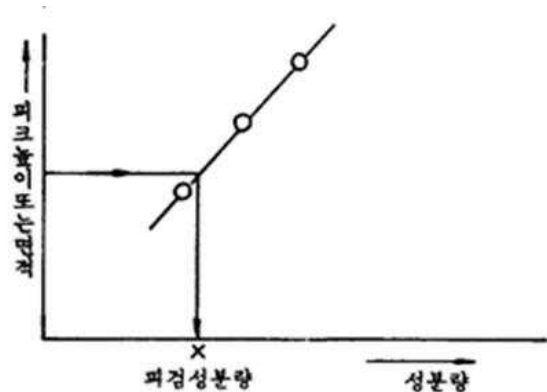


그림 5. 절대검정곡선법에 의한 검정곡선

10.2.2 넓이 백분율법

크로마토그램으로부터 얻은 시료 각 성분의 봉우리 면적을 측정하고 그것들의 합을 100으로 하여 이에 대한 각각의 봉우리넓이 비를 각 성분의 함유율로 한다.

이 방법은 도입시료의 전성분이 용출되며, 또한 사용한 검출기에 대한 각 성분의 상대 감도가 같다고 간주되는 경우에 적용하며, 각 성분의 대개의 함유율 (X_i)을 알 수가 있다.

$$X_i(\%) = \frac{A_i}{\sum_{i=1}^n A_i} \times 100$$

여기서, A_i : i 성분의 봉우리 넓이

n : 전 봉우리 수

10.2.3 보정넓이 백분율법

도입한 시료의 전 성분이 용출되며 또한 용출 전 성분의 상대감도가 구해진 경우[4]는 다음 식에 의하여 정확한 함유율을 구할 수 있다.

$$X_i(\%) = \frac{\frac{A_i}{f_i}}{\sum_{i=1}^n \frac{A_i}{f_i}} \times 100$$

여기서, f_i : i 성분의 상대감도

n : 전 봉우리 수

10.2.4 상대검정곡선법

정량하려는 성분의 순물질 (X) 일정량에 내부표준물질[5] (S)의 일정량을 가한 혼합시료의 크로마토그램을 기록하여 봉우리 넓이를 측정한다. 황축에 정량하려는 성분량 (M_X)과 내부표준물질량 (M_S)의 비 (M_X/M_S)를 취하고 분석시료의 크로마토그램에서 측정한 정량할 성분의 봉우리넓이 (A_X)와 표준물질 봉우리넓이 (A_S)의 비 (A_X/A_S)를 취하여 그림 6과 같은 검정곡선을 작성한다.

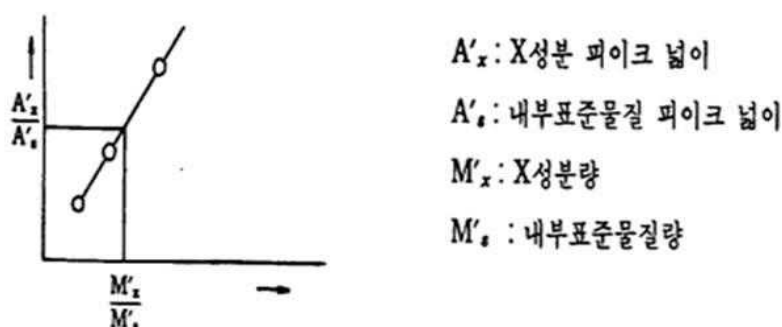


그림 6. 상대검정곡선법에 의한 검정곡선

시료의 기지량 (M)에 대하여 표준물질의 기지량 (n)을 검정곡선의 범위 안에 들도록

- [4] 상대 감도를 구하는 법 : 성분량 (무게, 부피, 몰)을 알고 있는 혼합시료의 크로마토그램으로부터 각 성분의 피크 넓이를 측정하여, 단위성분량당의 면적을 산출한다. 적당한 성분에 대한 비를 구하면 상대감도가 된다. 상대감도의 역수는 보정계수라 부르며 이것을 사용하는 경우에는 봉우리 넓이에 이것을 곱하면 된다.
- [5] 내부 표준물질에는 그 봉우리가 정량하려는 성분 봉우리의 위치에 가능한 한 가깝고, 시료 중의 다른 성분 봉우리와의 완전하게 분리되는 안전한 물질을 선택한다.

적당히 가해서 균일하게 혼합한 다음 표준물질의 봉우리가 검정곡선 작성 시와 거의 같은 크기가 되도록 도입량을 가감해서 동일조건 하에서 크로마토그램을 기록한다. 크로마토그램으로부터 피검성분 봉우리높이 (A'_X)와 표준물질 봉우리높이 (A'_S)의 비 (A'_X/A'_S)를 구하고, 검정곡선으로부터 피검성분량 (M'_X)과 표준물질량 (M'_S)의 비 (M'_X/M'_S)가 얻어지면 다음 식에 따라 함유율 (X)를 산출한다.

$$X(\%) = \frac{\left(\frac{M'_X}{M'_S} \right) \times n}{M} \times 100 \quad (\text{식 3})$$

또한 봉우리 넓이 대신에 봉우리 높이를 사용하여도 좋다. 이 방법을 시료 중의 각 성분에 적용하면 시료의 조성을 구할 수가 있다.

10.2.5 표준물첨가법

시료의 크로마토그램으로부터 피검성분 A 및 다른 임의의 성분 B의 봉우리 넓이 a_1 및 b_1 을 구한다. 다음에 시료의 일정량 W에 성분 A의 기지량 ΔW_A [6]을 가하여 다시 크로마토그램을 기록하여 성분 A 및 B의 봉우리 넓이 a_2 및 b_2 를 구하면 K의 정수로 해서 다음 식이 성립한다.

$$\frac{W_A}{W_B} = K \frac{a_1}{b_1} \quad (\text{식 4})$$

$$\frac{W_A + \Delta W_A}{W_B} = K \frac{a_2}{b_2} \quad (\text{식 5})$$

(식 4), (식 5)에서 W_A 및 W_B 는 시료 중에 존재하는 A 및 B성분의 양, K는 비례상수이다. 위 식으로부터 성분 A의 부피 또는 무게 함유율 X (%)를 다음 식으로 구한다.

$$X(\%) = \frac{\Delta W_A}{\left(\frac{a_2}{b_2} \cdot \frac{b_1}{a_1} - 1 \right) W} \times 100 \quad (\text{식 6})$$

10.3 정량치의 표시방법

[6] ΔW_A 의 양은 a_2/b_2 의 값이 1.2 ~ 2.0의 사이에 있도록 가하여야 한다.

10.2에서 얻어진 정량치는 질량분율 %, 부피분율 %, 몰 %, ppm 등으로 표시한다.

10.4 정밀도의 판정

각 성분의 분석결과에 대한 정밀도는 각 분석방법에 규정하는 기준으로부터 판정한다.

10.4.1 반복 정밀도

동일인이 동일 장치로 각 분석방법에 규정하는 횟수의 측정을 반복해서 시행할 때 그 결과의 차이가 허용치를 초과해서는 안 된다.

10.4.2 재현성

동일 시료를 임의의 다른 분석실에서 각 분석방법에 규정하는 횟수의 측정을 할 때 평균치 차이가 허용치를 초과해서는 안 된다.

11.0 기재요령

기체크로마토그래프에 의하여 정량분석을 할 때에는 다음과 같은 사항을 기재하여야 한다.

11.1 적용범위

대상시료 분석성분 및 그 농도범위

11.2 시료

시료채취장치, 채취방법, 전처리 및 보존방법

11.3 장치

11.3.1 본체

사용한 분리관의 재질, 길이, 내경, 온도범위, 유로구성

11.3.2 검출기 (검출기의 종류 소요감도)

소요 감도는 특정 선분의 일정량을 도입했을 때의 크로마토그램의 봉우리 (높이 또는 면적)로 규정하며 그 시험방법도 명기한다.

11.3.3 기록계

4.4에 규정한 이외의 것을 사용할 때는 그 특성을 명기한다.

11.3.4 시료도입장치

검량도입을 필요로 하는 정량방법을 사용할 때는 시료도입 장치의 종류와 특성을 명기한다. 시료도입장치의 특성은 동일 시료를 반복하여 도입했을 때의 크로마토그램 봉우리의 크기 (높이 또는 면적)의 반복 정밀도로 규정한다.

11.3.5 분리관 충전물질

충전물질의 종류 입도, 담체의 전처리방법, 고정상액체의 농도 (질량분율 %), 충전일자 및 6.2.2.3에 규정한 방법 이외의 제조방법을 사용할 때는 그 방법을 명기한다. 충전물질의 입도는 그 크기가 한정되어 있지 않을 때는 요구되는 분리능, 보유치의 최대 최소치 등을 규정하고 이에 합치되는 대표 예를 명기한다. 이때에는 충전재 특성의 시험 방법도 명기하는 것이 좋다.

11.4 분석조건

11.4.1 온도

분리관오븐, 검출기오븐, 시료도입부

11.4.2 운반가스 종류, 단위시간 당 유량

11.4.3 시료도입

도입량 분석 (도입) 횟수

11.4.4 기록지 이동속도

11.4.5 성분의 확인방법

대표적인 크로마토그램의 보기를 나타낼 것.

11.5 정량법

11.5.1 봉우리의 측정방법

적분계를 사용하는 경우에는 그 적분계에 요구되는 정밀도 등을 명기한다.

11.5.2 정량방법의 종류

검정곡선이나 보정계수를 이용할 때는 그 검정곡선이나 보정계수를 보기로 나타낸다.

11.5.3 표준물질

종류, 순도와 혼합물일 경우에는 농도 범위 및 그 제조 방법을 명기한다.

11.6 분석결과와 표시

11.6.1 수치의 취급, 표시 방법 표시 단위의 마무리 방법

11.6.2 허용차 반복 시의 정밀도 재현정도 등을 명기한다.