

# Gas-Chromatography



**HP 6890 Series GC/HP 5973 MSD Systems**



**Shimadzu's GC-17A Series**

## I . What is Chromatography ?

- 역 사
- 크로마토그래피의 원리
- 크로마토그램과 크로마토그래피의 분류

## II . What is Gas Chromatography ?

- 장 치
- 작동은 어떻게 될까?
- 분리 메커니즘 & 상대 머무름
- GC-칼럼의 예 / 효율
- 운 반 기체 / 운반기체의 유속과 칼럼온도
- 분리도
- 정지상과 MC Reynolds 상수

### . Application of GC.

- GC 의 장점
- 각 분야에서 GC의 사용

# •What is chromatography?

## •History

Russian botanist Mikhail tswett(1872-1919)에 의해

1906년 처음 사용

G-LC는 Martin 과 Synge에 의해 소개

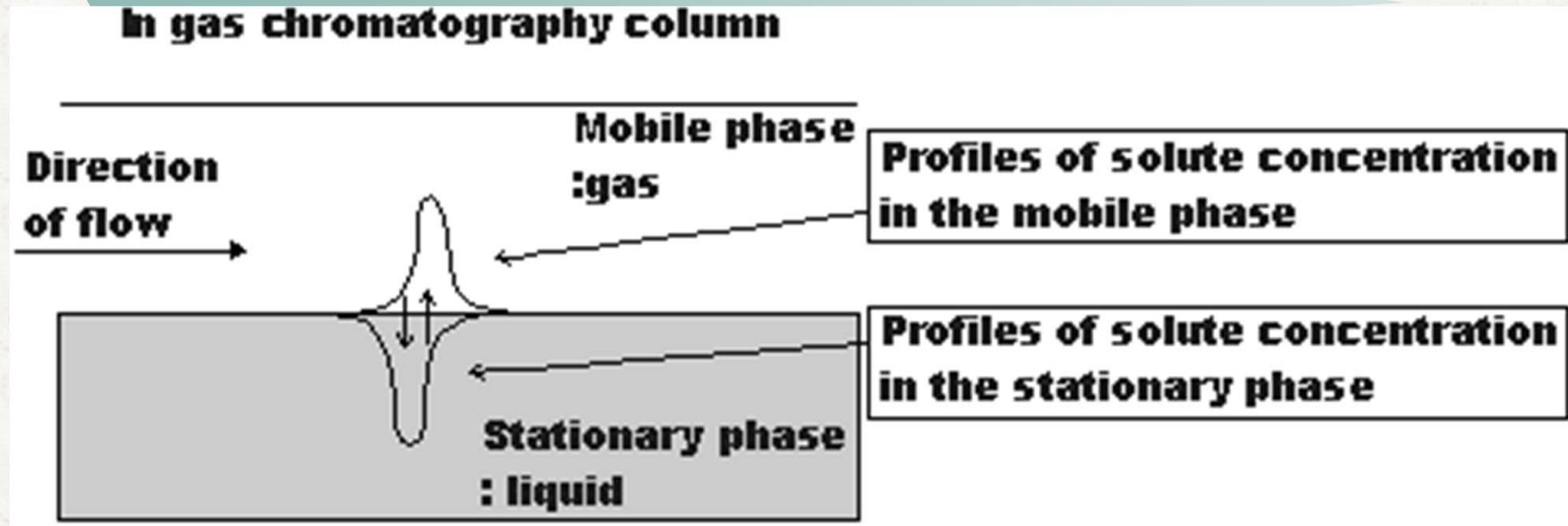
James와 Martin이 1952년 G-LC창안

현재 분리/확인,정량분석 하는데 널리쓰임

GC : 휘발성 물질 분리

LC : 비휘발성 물질 과 생물학적 물리분리

## · Principle of chromatography

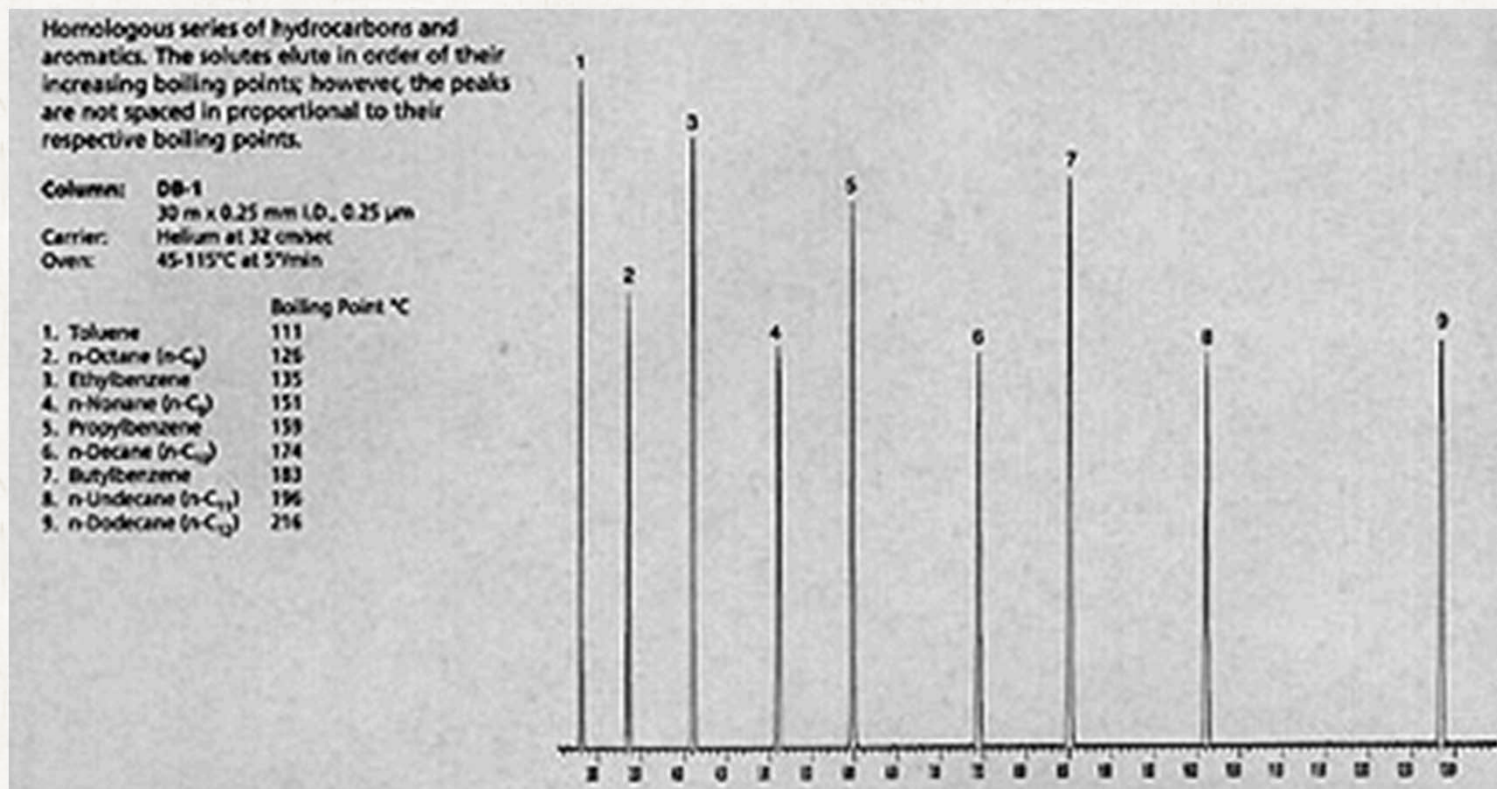


-고전적정의: 이동상 & 고정상 의 차별적 분배

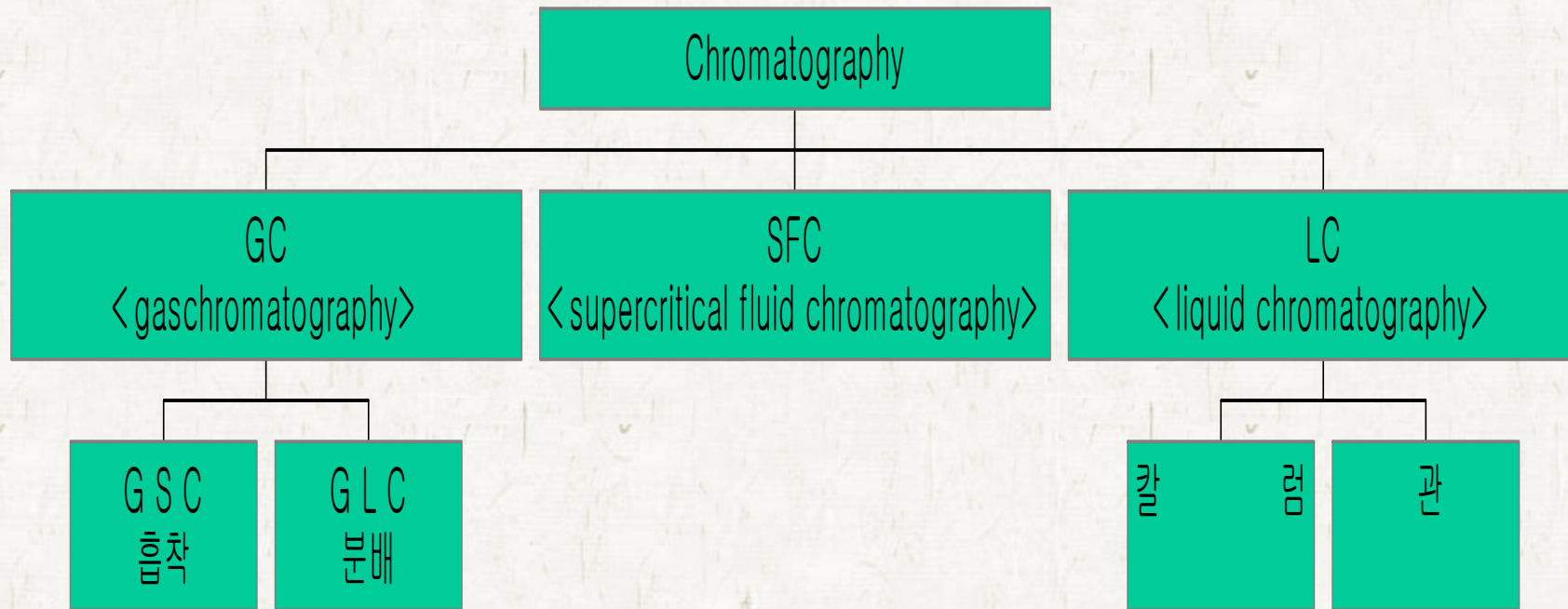
-IUPAC정의(19930):Chromatography is a physical method of separation in which the components to be separated are distributed between two phases, one of which is stationary while the other moves in a definite direction.

## •Chromatogram

Chromatogram : 용매 농도에 반응한 detector 에 의해 얻어지는 일련의 피크



# •Classification of chromatographic method



# · What is Gas Chromatography



HP 6890 Series GC/HP 5973 MSD Systems

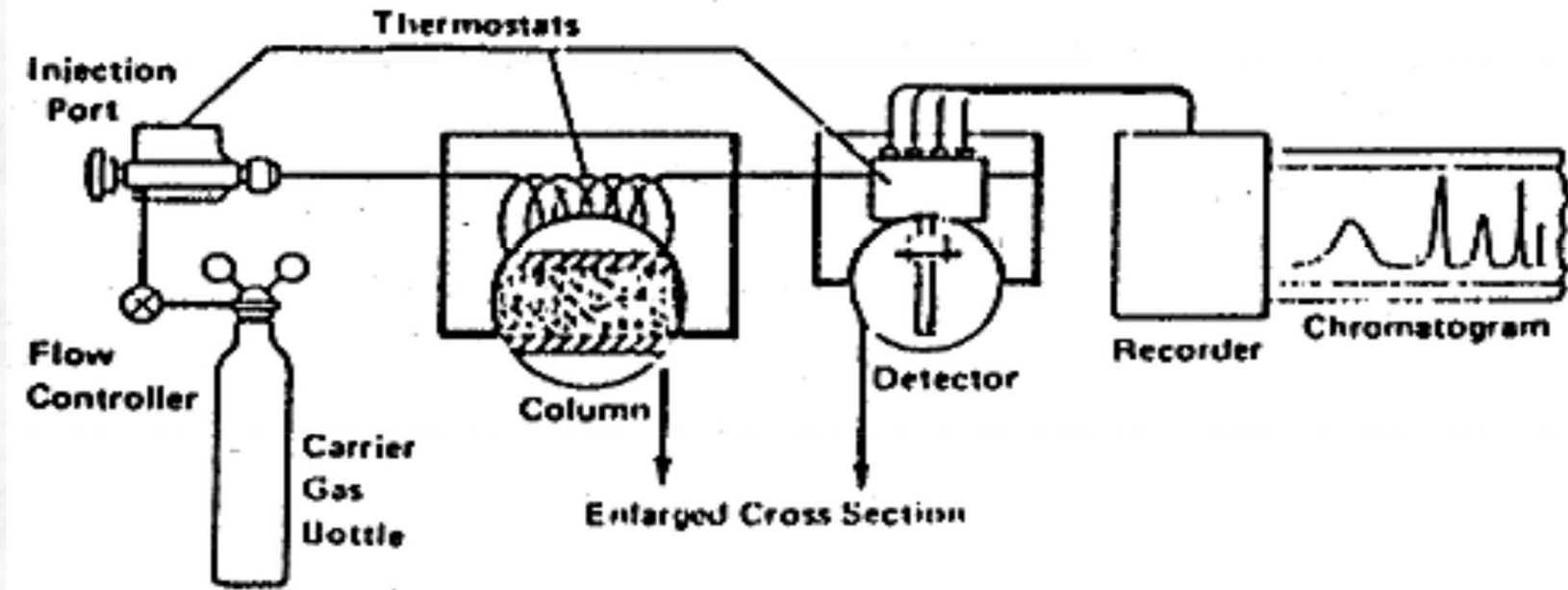


Shimadzu's GC-17A Series

크로마토 그래피는 혼합물을 분리하는 기술중의 하나로 이동상이 기체

분석에 용이한 물질 : 충분한 휘발도와 열적 안정성(400 -450 )

## •장치



1. Carrier gas cylinder
2. 유속 조절계
3. Injection port(sample inlet)
4. column
5. detector
6. Recorder
7. Injector, column. Detector 의 온도조절을 위한 thermostats



## • 분리 메커니즘

- GC 의 이동상 → 단지 물리적으로 기화된 시료를 이동
- GLC에서 정지상에 대한 시료 기체분자의 분배는 용해를 의미
- 용해는 증기압 / 분자간 힘의 평형

$$P_{A^0} = X_A \gamma_A P_A$$

$P_A$  : 시료성분 A 의 분압

$X_A$  : A 성분의 몰 분율

$P_{A^0}$  : 순수한 A성분의 증기압

$\gamma_A$  : 활동도 계수

## 상대 머무름

만일 같은 양의 두 성분 A와 B가 GLC칼럼에서 서로 반응하지 않는다면 두 성분의 머무름은 다음식을 따를 것이다.

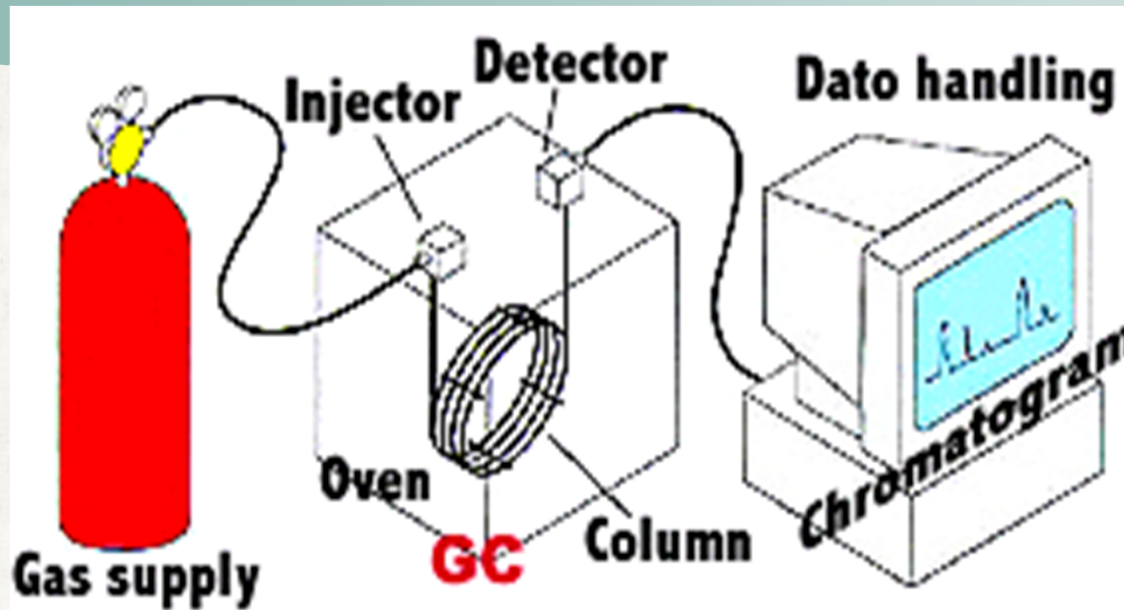
$$\alpha = \frac{(V_B)_A}{(V_R)_B} = \frac{P_B \gamma_B}{P_A \gamma_A}$$

분리의 예로 끓는점이 비슷하여 증류로서는 분리가 매우 어려운 벤젠(b.p:80.1 )과 시클로 헥산 (b.p:81.4 )의 혼합물을 쉽게 분리 .

$$\alpha = \frac{(V_R')_{\text{벤젠}}}{(V_R')_{\text{시클로헥산}}} \approx \frac{\gamma_{\text{시클로헥산}}}{\gamma_{\text{벤젠}}}$$

Dinonyl phthalate 가 액체상(정지상)인 경우 계산된  $\alpha$ 는 1.6의 큰 값을 보임. 즉 벤젠이 시클로헥산보다 1.6배의 머무름 부피를 갖게 되어 쉽게 분리.

•자!! GC가 작동하는 것을 보자.

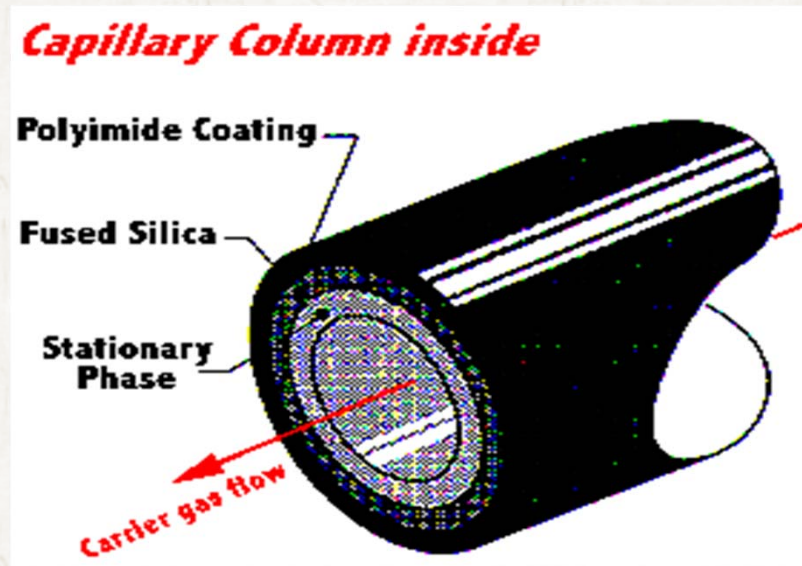


1. GC에 고 순도가스 공급 →injector 로 공급→칼럼→검출기
2. 시료가 injector 로 도입 시(150 -300 )
3. Column 은 온도조절 오븐에 의해 온도조절
4. 여러 가지 용질이 column속에서 서로 다른 속도로 통과한다.(용질이 용리되는 순서가 결정된다.
5. 검출기의 전기의 신호 크기 정도에 따라 plot(chromatogram)

- **GC column**

- column 은 chromatography의 심장부

- capillary칼럼 & packed 칼럼



- packed 칼럼은 비 휘발성 liquid의 얇은 film으로 입힌 비 활성 고체 물질로 채워져 있다.

•칼럼 효율

Van Deemter의 속도론

$$HETP = A + B / U + (C_L + C_G)U$$

$C_L$  : 정지상인 액체상의 농도

$C_G$  : 이동상인 기체상의 농도

$U$  : 운반기체의 흐름 선속도 (Cm/sec)

$$H = 2 d_p + 2 \phi \frac{D_G}{U} + \left[ q \frac{K'}{(1 + K')^2} \frac{d_f^2}{D_L} + \frac{w d_p^2}{D_G} \right] U$$

$\phi$  : ( )

$\phi$  :

$D_G$  :

$D_L$  :

$d_p$  :

$d_f$  :

$q$  : (8/ <sup>2</sup> or 2/3)

$w$  :

$K'$  : capacity factor

$H$  : (height of a theoretical plate)

## •Carrier gases

- 선 속도/ 유속이  $R_t$  과 효율에 영향  $\longrightarrow$  좋은 분석 시간을 얻게 해야 함.

- 압력의 setting.

:운반가스의 종류, 칼럼길이 와 직경, 칼럼온도 , 바람직한 가스의 선 속도와 유속에 영향.

- 평균 선 속도

### *Equation 1a. Average Linear Velocity*

$$\bar{u} \text{ (cm/sec)} = \frac{L}{t_M}$$

$L$  = column length (cm)

$t_M$  = retention time of an unretained peak (sec)

### *Equation 1b. Unretained Peak Retention Time for a Specific Linear Velocity*

$$t_M = \frac{L}{\bar{u}}$$

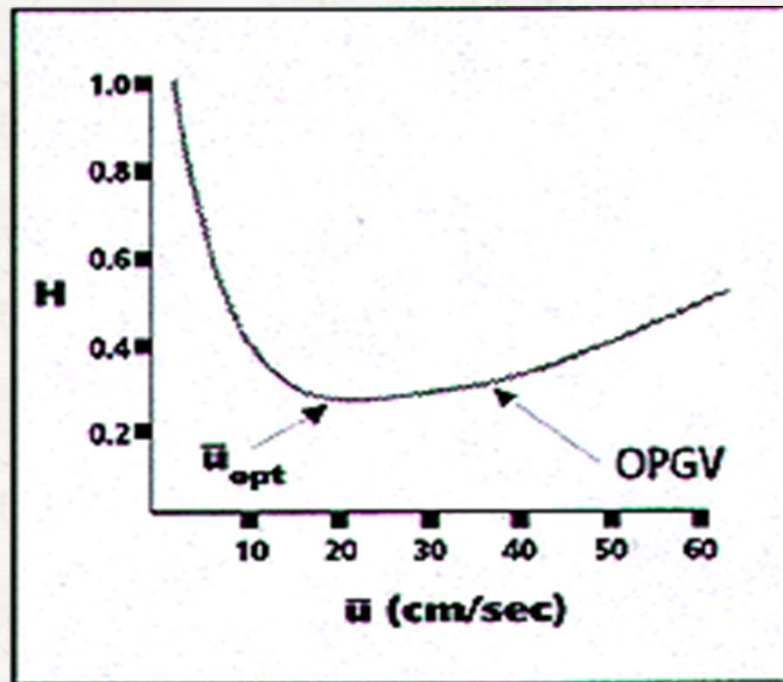
## · Carrier gas의 유속이 column온도에 영향을 미칠까?

- 일정한 압력에서 칼럼온도 증가에 반비례함( $R_t$ ,  $R_s$ 에 영향)

—————> 평균 선속도는 주어진 방법에서 동일온도가 요구

- 전자기적 신호가 injector를 조절(유속/평균선속도)하는 프로그램내장

## · Van Deemter curves

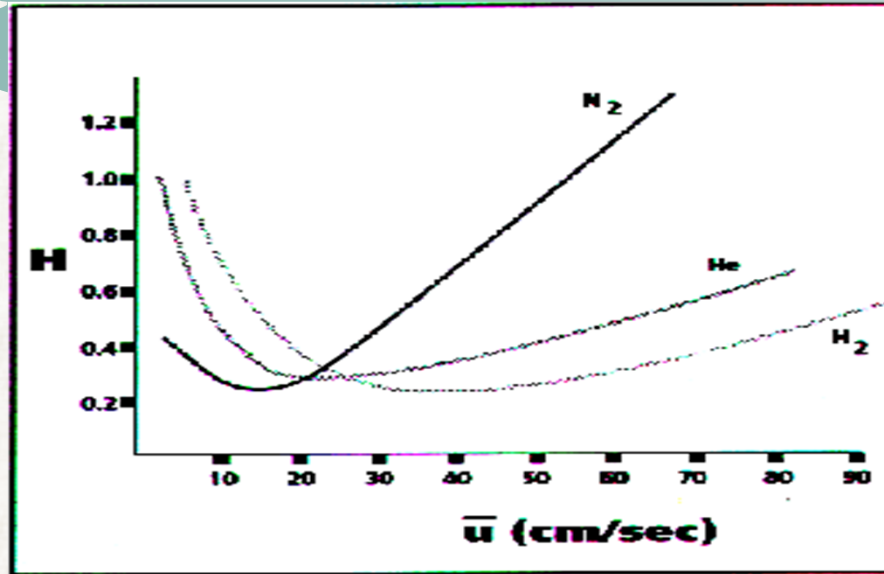


- 효율이 적당한  $U_{opt}$ 를 결정

- 단위 시간당 얻을 수 있는 최대의 효율이  $U_{opt}$ 에 1.5-2배에 해당 이를 OPGV( optimal practical gas velocity )라 한다.

- carrier gas로  $N_2$ , He,  $H_2$  가 많음

## Carrier gas 의 순도



-five 9s 도가 바람직:고순도  
의 운반가스사용→민감도  
와 고가의 칼럼 & 가스트랩  
수명 연장, 불순물이 고정  
사의 분해촉진으로 칼럼의  
온도 증가 요인으로 총불순  
물이 10ppm 이하(99.999%)  
가 권장.

- 작은 **H** 가 요구됨 → 높은 효율

-H<sub>2</sub> 가스가 효율 변화율이 작고, 넓은 온도범위에서 사용가능  
하지만 N<sub>2</sub> 나 He보다 효율이 약간떨어짐.

- 참고로 H<sub>2</sub> gas 는 상식과는 다르게 안정(빠르게 공기중에 확  
산 / 좁은 폭발범위)



## • 분리도

- 분리도는 두 성분의  $t_R$  차이가 크고 띠 폭이 좁을 수록 크다.

$$R_s = \frac{2(t_{R2} - t_{R1})}{W_1 + W_2} \quad W = 4t_R / \sqrt{N}$$

- 분리도 관계식 에서  $\sqrt{N}$ 항은  $\sqrt{\frac{L}{H}}$  이므로 분리도는 칼럼

길이의 제곱근에 비례

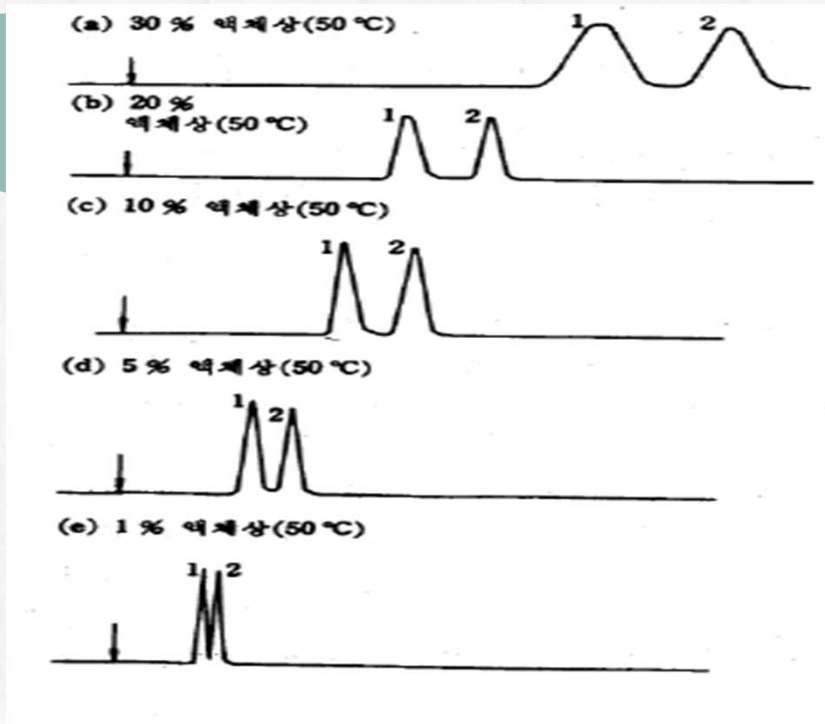
## • 정지상의 양과 분리도

H 와 K'는 정지상의 양에 대한 함수

$$K' = K \frac{V_L}{V_R} = \frac{t_R - t_M}{t_M}$$

$t_M \downarrow$ : 정지상의 감소

$K' \downarrow$ : H의 감소 의미  $\Rightarrow$  분리도 향상



## • 온도와 분리도

- 일반적으로 많은 경우에 30% 증가는 분배 계수값을 반으로 줄이기 때문에 분리속도가 배로 증가한다.

## • 정지상

;GLC에서는 정지상과 시료 분자와의 상호 작용이 분리의 핵심

## •정지상의 요건

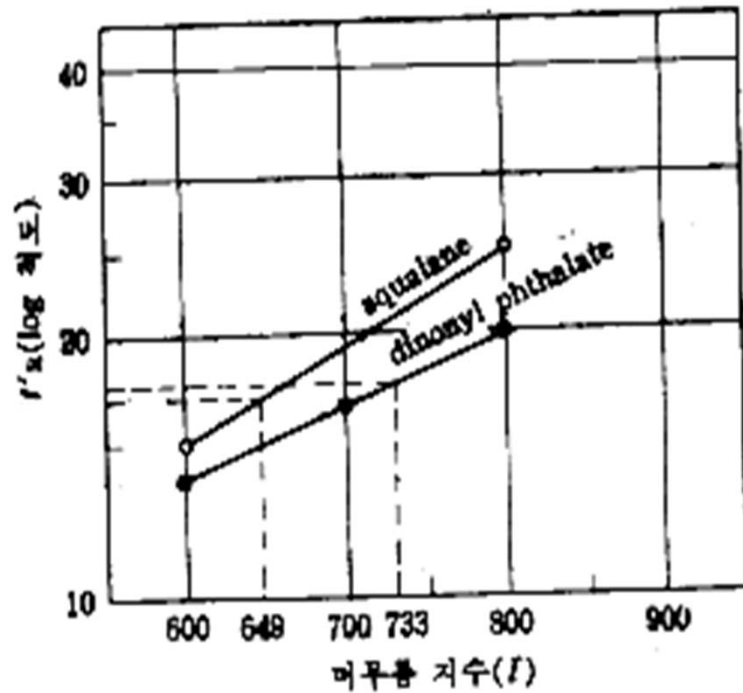
1. 증기압이 0.1torr이하 비 휘발성 (분리 조건 하)
2. 열에대한 안정성이 커야 됨
3. 시료 성분에 대하여 적당한 K'값을 가져야 한다.
4. 시료 성분과의 반응은 없고, 용매 역할을 해야 한다.(극성 유사)

- 일반적으로 액체상의 특성은 극성(polarity)로 설명

————→ 용리되는 성분의 순서는 끓는점의 증가 순위와 거의 일치

## •액체상의 극성의 척도인 **MCReynolds** 가 제시한 상수값

MC Reynolds가 제시한 상수는Kovats의 머무름 지수(Retention indices:RI)를 기준



← 헥산, 헵탄, 옥탄과 RI를 측정하려는 벤젠과의 혼합물을 20% 스키프알렌 칼럼으로 100 칼럼온도에서 크로마토그램을 얻어 네 성분의 조정된 머무름 시간 ( $t'_R$ )과 RI의 관계

- 스키프알렌 칼럼에서 벤젠은 헥산과 헵탄의 중간쯤에서 용리
- dinonylphthalate(DOP) 에서 RI는 733  $\Delta I=84$   $\Delta I$  는 Mc Reynolds 상수로 서로 다른 분자간의 인력에 기인한 용질-액체상간의 인력의 척도

	X'	Y'	Z'	U'	S'
squalane	0	0	0	0	0
SE-30	15	53	44	64	41
DC-200	16	57	45	66	43
DOP	83	183	147	231	159
Carbowax 20M	322	536	368	572	510

x' : benzen의  $\Delta I$  y' : n-butan의  $\Delta I$  z' : 2-pentanone 의  $\Delta I$

u' : nitropropane의  $\Delta I$  s' : pyridine 의  $\Delta I$

→ MC Reynolds 상수의 이용

- 많은 액체상중에서 비슷한 극성을 가진 액체상을 구분할 수 있다.
- 액체상의 극성의 크기를 나타내므로 , 적절한 액체상을 선택하여 사용할 수 있다
- 액체상의 선택과 관련하여 칼럼의 적합한 사용온도도 고려하여야 함.

## •Application of GC

### •GC의 장점

- 빠른 분석시간
- Resolution: 선택적인 용매를 써서 증류, 혹은 다른 분석으로는 불가능한 분리를 함.
- 정성분석 / 정량분석
- Sensitivity
- Simplicity

## ● Head space GC analysis

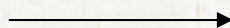
- 전문화된 샘플링과 샘플 삽입기술이용 액체, 고체상의 휘발성분과 밀폐된 샘플용기의 기상/증기 상사이의 평형을 만들어 분석.
- 피/오줌의 알코올 농도의 분석, 맥주, 디젤, 연료의 성분의 분석
- 방향성 음식/음료의 분석, 혐기성 박테리아 분석/확인

## ● Food analysis

- 음식의 지방질, 단백질, 탄화수소, 방부제, 조미료, 색소, 비타민, 스테로이드(스테롤, 담즙산, 성호르몬 따위 지방 용해성 화합물의 총칭), 살충제 검사/확인
- 메칠 에스터, 지방질 지방산의 유도체, 산이 가수분해에 의한 에스테르화반응의 단백질유도체

## ● Drug

- 마약 남용의 법정 분석 자료
- 식물성 물질(ex: 마리화나(cannabis))의 분석
- 600쪽 이상의 마약, 독과 그대사산물의 GC 분석 자료가 이미 출판  
법정일이나 병리학에서 그런 약들의 확인에 도움.



## •Pyrolysis gas Chromatography(열분해 GC)

- PGC 는 일반적으로 비 휘발성 물질(EX 플라스틱, 천연 /합성고분자, 약 품류와 특별한 미생물) → 샘플의 열분해조각은 샘플을 특징지을 수 있는 크로마투그램을 그림.작은 분자는 열분해 반응이 GC-MS system 과 분자구조의 확인에 자주 사용.

## •Metal chelates & inorganic materials

- 무기 화합물 , 비휘발성 유도체로 전화되어 GC 분석에 이용되는데 단지 이 수소화 금속물 과 염화 금속물은 GC분석에 충분한 휘발물질을 제공.-유기 금속은 다른 착물보다 곧바로 분석될 수 있다.(boranes, silanes, germanes,

납 화합물을 포함하여)

## • Environmental analysis

- 환경 오염이 이미 오래된 문제

- 화석 연료의 연소 폐기물 , 곡물처리, 농약 등의 산화 등이 건강과 환경의 안정성에 결정적인 영향 즉 이러한 영향을 연구하는데 →GC 가 사용