

GC Instrument

Introduction

- GC의 작동 원리
- GC의 종류
- GC의 용도
- 장치의 조작 방법
- 장치의 구성
(운반기체, 시료 주입구, 분리관, 검출기, 기록부 등)
- GC의 응용
- 사용되는 장치의 예
(HP사, Shimadzu's, TMQ-CLE사 등)

GC의 작동 원리

- GC의 원리

: 복합 성분의 시료가 이동상(mobile phase)에 의해 이동하면서 column의 고정상(stationary phase)과의 상호 물리 화학적인 작용에 의하여 각각의 단일 성분으로 분리되는 현상을 이용하여 분석하는 장치.

- 혼합물을 분리하기 위해서는 최소한 두 상 (정지상과 고정상)이 있어야 한다.
- 이 두 상(Phase)은 서로 섞이지 않아야 하고 각기 다른 특성을 가져야 한다

GC의 작동 원리

- 시료의 분리 및 분석

: 고정상을 채운 분리관에 시료를 주입하면 운반기체에 의해 분리관을 통하여 운반된다. 이 때 분리관에서는 각 성분들이 평형의 법칙 즉, 분배 계수에 의해 고정상인 액체와 운반기체 사이에 분배되며, 각 성분들이 분리관을 통하여 움직이는 속도는 고정상인 액체에 용해되는 정도에 따라 달라진다.

- 각 성분의 이동상과 정지상에 대한 평형의 문제

: 두 성분이 분리관의 고정상에 대하여 서로 다른 이동속도를 가지고 있어 서로 분리되는 현상

- 두 상에 대한 물리적인 과정의 문제

: 각 성분이 용리되는 동안 피크가 일정한 폭을 가지는 것

GC의 종류

- **GLC (Gas - Liquid Chromatography)**

: 불활성인 고체 지지체(solid support)에 얽은 막으로
입혀진 액체를 정지상으로 사용

- 여러 가지 종류의 액체상을 쉽게 얻을 수 있다는 장점 때문에
GLC는 GSC보다 훨씬 광범위하게 이용되고 있다.

- **GSC (Gas - Solid Chromatography)**

: 고체인 다공성 담체를 고정상으로 사용

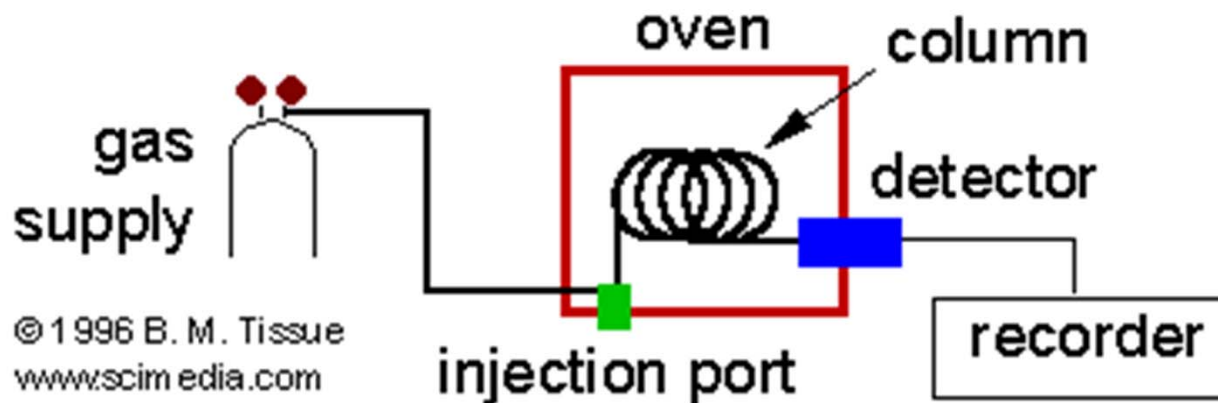
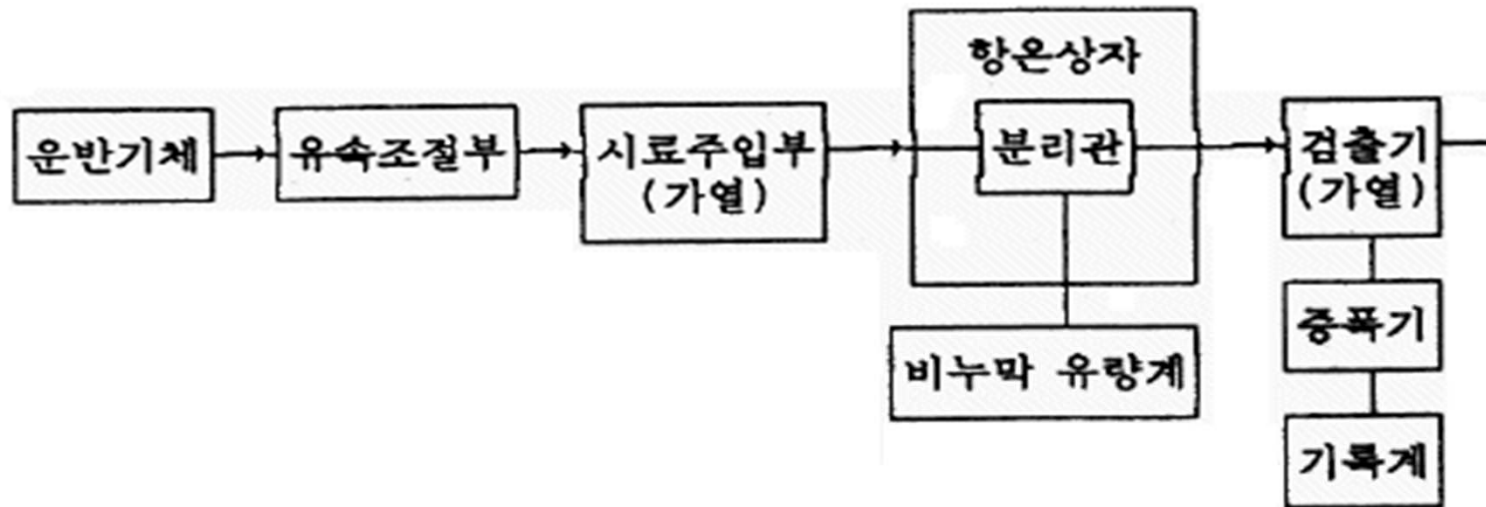
- silica gel, 숯(charcoal), 분자체(molecular sieve) 및 다공성
고분자(porous polymer) 등

GC의 용도

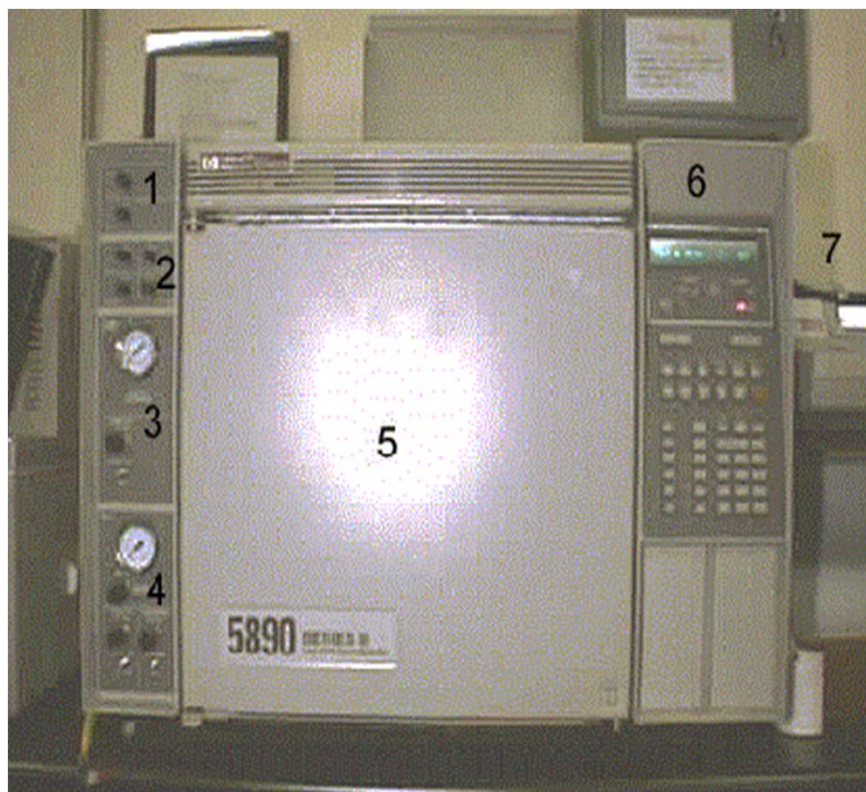
- 일반적인 응용범위
 - 유기화합물의 분석
 - 의약품, 농약 등의 분석
 - 각종 환경시료 및 biological fluid 중의 극미량 성분 검출 및 정량
 - 각종 제품의 품질관리
 - 정량분석 (혼합물 중에 섞여 있는 성분 물질의 분석)
 - 정성분석 (분리관에 연결된 검출기에서 나온 신호를 이용하여 측정)

장치의 구성도

- GC의 부분 장치 구성도



장치의 구성



1. detector A(FID) flow control
2. detector B(TCD) flow control
3. packed injection port flow control
4. capillary injection port flow control
5. oven
6. temperature program panel
7. integrator

운반기체 (Carrier Gas)

- 운반기체 (Carrier Gas)의 조건
 - 시료 분자나 고정상에 대해서 화학적 비활성
 - 분리관 내에서 시료 분자의 확산을 최소로 줄일 수 있어야 함
 - 사용되는 검출기의 종류에 적합
 - 순수 기체, 건조 기체 (순도 99.995% 이상)
- 운반기체 (Carrier Gas)
 - : 수소, 헬륨, 질소, 아르곤 등

시료 주입부

- 시료 주입부

- : 분석하고자 하는 시료를 주입하여 기화 시킨 후 분리관(column)으로 보내기 위한 부분

- Injection port Temp.

- : 혼합물 중 가장 높은 비점 + 20℃ 이상 (완전히 기화시키기 위해)

- Injection type

- : 순간적으로 한꺼번에 주입.

- (분석 결과 구해지는 chromatogram중의 peak쪽이 좁아지고, peak쪽이 좁아야만 인접 용출 물질과의 분리가 가능)

- 분리관 효율의 저하를 방지하기 위해 주입하는 시료 양은 분리관의 크기와 액체상의 양에 따라 조절한다.

- injection port의 종류

- A. Packed column inlet

- : Packed column 사용시 연결되어지는 inlet 부분

- (단 530 μ m capillary column은 packed 용으로도 사용가능)

- B. Split/splitless capillary inlet

- : Capillary column을 사용하는 경우, 연결되어지는 주입구

- 1. split mode : 화합물의 일반적 분석시 사용

- 2. splitless mode : 미량성분 분석시 이용

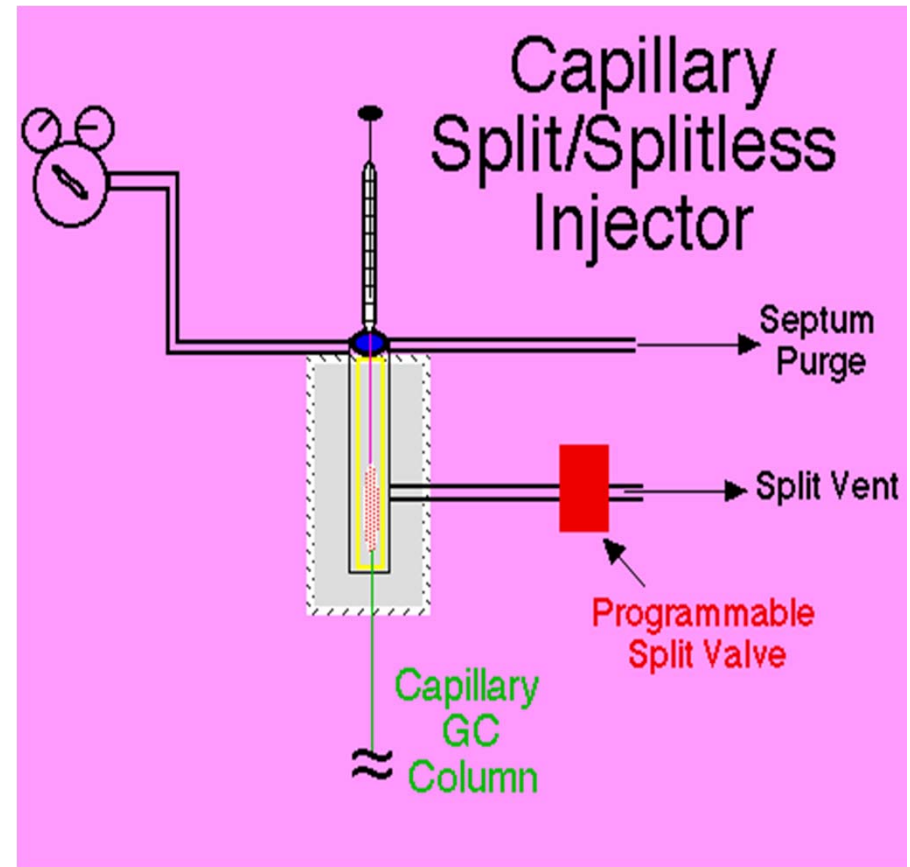
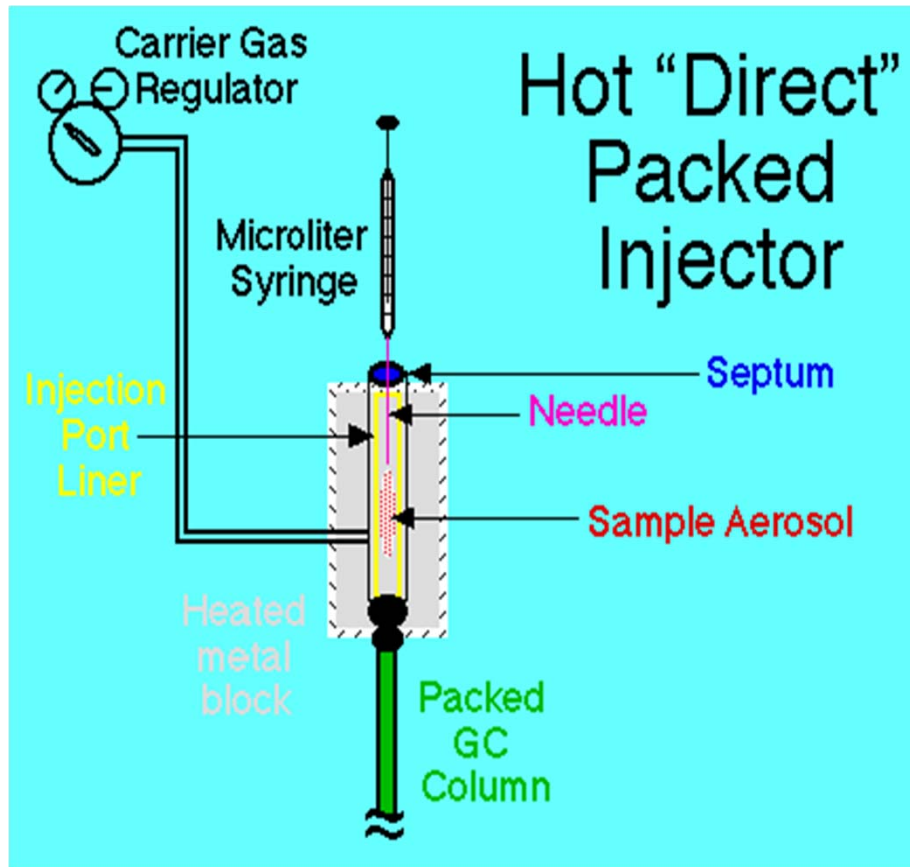
- C. Programable Cool On-Column injection port

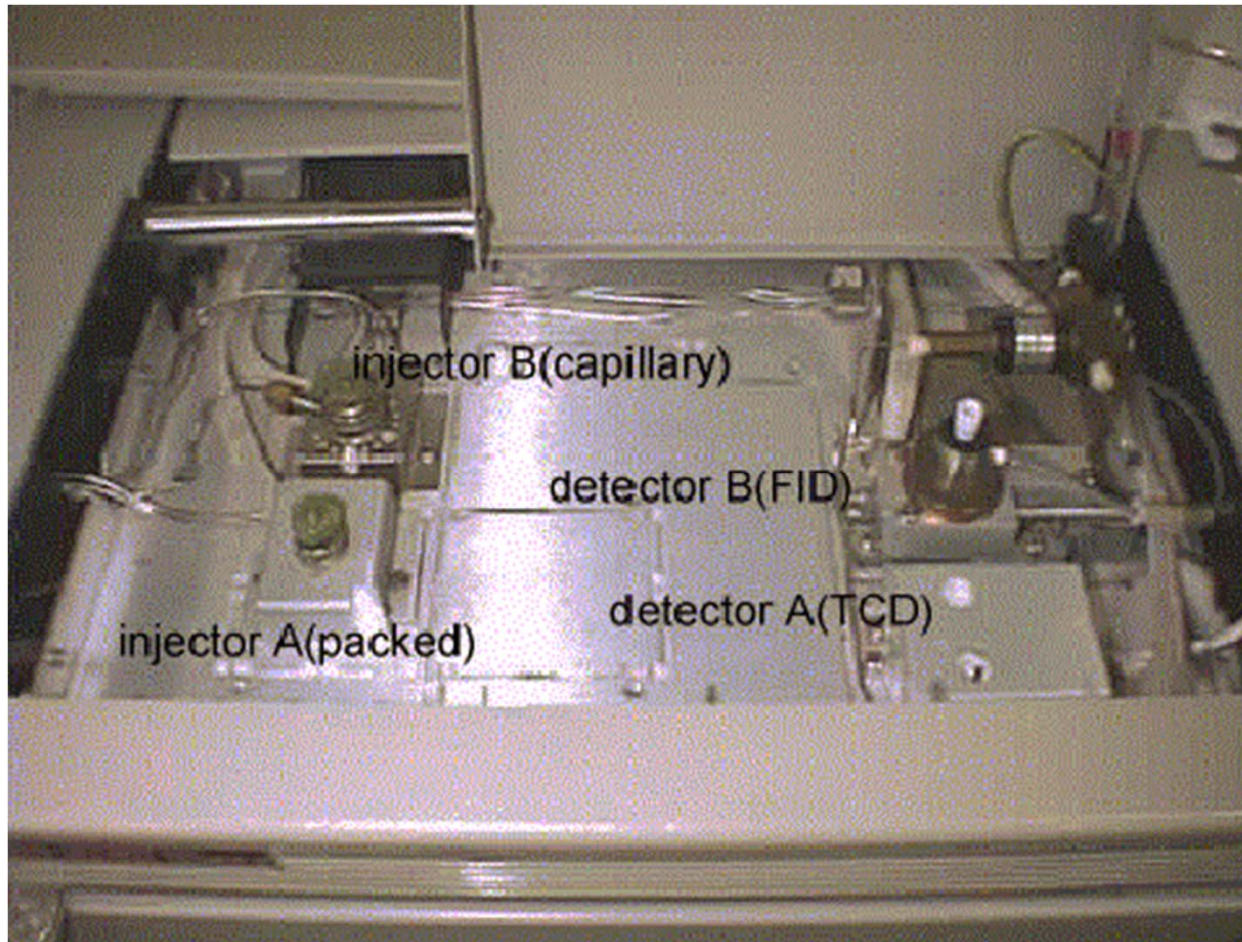
- : Capillary column 사용시 사용되며 column을 syringe needle 바로

- 아래에서 Install하여 Pressure와 Temperature를 Program하여 사용

- 한다. 그러므로 미량성분 분석에 적합하다.

< Injection port >





< Injection port and Detector (TCD,
FID) >

분리관 (Column)

- 분리관 (Column)이란 ?

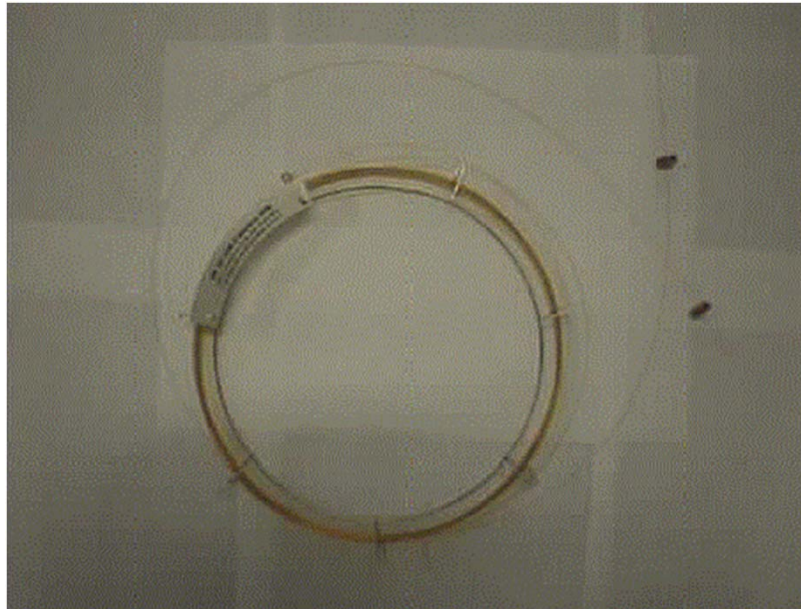
: 시료 혼합물이 단일 성분으로 분리되어지는 곳으로 GC의 가장 중요한 부분이다.

→ 분석에 필요한 Column의 선택은 시료 중 분석하고자 하는 성분

의 화학적 성질(polarity)에 관계가 있음.

	이동상	고정상	분리 메커니즘
GSC	기체	다공성 담체	흡착과 탈착
GLC	기체	액상	분배

분리관 (Column)



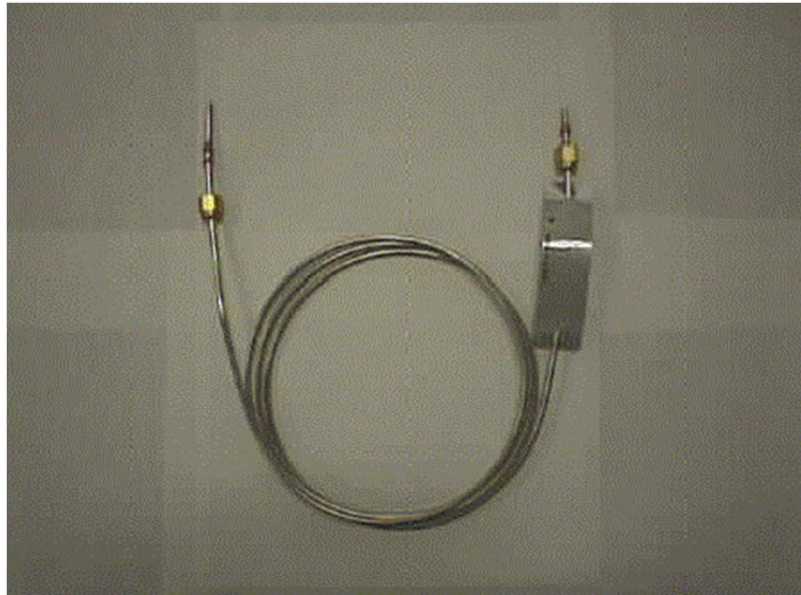
- 모세관

(Capillary Column)

- 얇은 액체상 막을 관의 내벽에 입힌 모세관
- 긴 분리관을 사용 가능 (압력 강하가 작기 때문)
- 시료 수용능력이 적고, 분해능이 우수하다.

(복잡한 혼합물 분석에 널리 사용)

분리관 (Column)



- 충전관

- (Packed Column)

- 나선형의 가는 관 속에 담체를 코팅하여 충전
 - 분석하고자 하는 시료의 성분에 따라 충전물을 선택
 - 내경이 크고 짧은 형태의 분리관

고체 지지체

- 고체 지지체의 요건

1. 넓은 표면적 ($1 - 20 \text{ m}^2/\text{g}$)
2. $10\mu\text{m}$ 이하의 균일한 입자를 가지며 적당한 기공 지름을 가진 기공 구조
3. 시료와의 화학적 작용이나 흡착 작용을 하지 않는 비활성
4. 효과적으로 충전하기 위해 모양과 크기가 균일할 것
5. 기계적 강도가 커야 할 것
(Coating, Packing 과정을 견딜 수 있도록)
6. 균일한 액상의 얇은 막을 입힐 수 있는 구조
7. 열에 안정한 물질

고체 지지체

- 고체 지지체의 종류

1. Chromosorb G

- 극성 화합물 분리, 강도가 크며, 견고하여 다루기 용이함.
- 표면적이 작고 밀도가 크므로 액상을 조금 입힐 때 사용

2. Chromosorb P (Pore size $2\mu\text{m}$)

- Chromosorb W보다 견고하고, 표면 흡착력이 강하여 Hydrocarbon과 비극성 화합물 분석에 효과적

3. Chromosorb T

- 물, Hydrazine, SO_2 , Hydrocarbon과 같이 극성이 크고 반응성이 강한 화합물 분리,
- 분리 효율이 좋지 않으므로 비활성 표면이 필요한 경우에 사용

4. Chromosorb W (Pore size $9\mu\text{m}$)

- 표면 흡착성이 작고 급성 화합물 분리에 사용
- 희고 약간 알칼리성 산성시료에 부적합

5. Chromosorb A

- 대량 분취를 위한 GC에 사용, 액상을 충분히 함유할 수 있으며, 견고하여 다루기 쉬우나 표면 흡착력은 별로 크지 않다.

액체 정지상 (Liquid Phase)

- 액체 정지상의 조건

1. 시료 성분을 녹일 수 있는 용매
2. 분리하고자 하는 성분들이 액체상에서 적당한 분배 계수를 갖고, 그 분배 계수는 달라야 한다.
3. 비휘발성(사용 온도에 0.01 - 0.1 mmHg의 증기압)
4. 온도에 대한 안정성 (분리관 최고 작업 온도보다 적어도 100°C 이상 끓는 점이 높아야 한다.)
5. 화학적으로 안정하고 시료 성분과 반응하지 않는 것 (분리관의 수명과 결과의 재현성을 위해서 필요)
6. 낮은 점도 (점도가 크면 시료 성분의 확산 속도가 지연되므로 분배 평형에 도달하는 시간이 길어져 관효율을 감소시킨다.)

검출기 (Detector)

- 검출기의 종류

: 검출기의 종류는 분석하고자 하는 시료의 종류와 농도 등의 특성에 따라 여러 가지의 모델을 사용

1. **Thermal Conductivity Detector (TCD)**
2. **Flame Ionization Detector (FID)**
3. **Electron Capture Detector (ECD)**
4. **Flame Thermoionic Detector (FTD)**
5. **Flame Photometry Detector (FPD)**
6. **Helium Ionization Detector (HID)**

< 여러 가지 Detector의 특징 비교 >

이름	형태	선택적인 화합물
TCD	일반적	운반기체와 열전도도 차이가 있는 화합물
FID	선택적	air/H ₂ 불꽃에서 이온화되는 화합물
ECD	선택적	전자포착원자를 포함한 화합물
FTD	선택적	인, 질소를 포함한 화합물
FPD	선택적	황, 인을 포함한 화합물
HID	선택적	무기기체를 포함한 화합물

검출기의 종류

- **Thermal Conductivity Detector (TCD)**

1. 구조

- 단일 금속 필라멘트 구조, 전기저항체 (검출소자)
- Cell Volume : $3.5\mu l$

2. 원리

: 운반 기체와 컬럼 용출물(운반 기체+시료 성분)과의 열전도도 차이를 측정

3. 감도 - 주로 사용되는 검출기중 가장 낮음

4. 선택성 - 일반적, 어떤 화합물이나 검출가능

5. 특징 - 가장 널리 사용되는 검출기

6. 운반기체 - He, 수소 분석시 N_2 사용

검출기의 종류

- **Flame Ionization Detector (FID)**

1. 구조

: Column에 따라 Jet의 크기가 달라짐

- Packed Column → 0.018 inch ID

- Capillary Column → 0.011 inch ID

2. 원리

: H_2 /Air에 의하여 형성되는 불꽃에서 시료가 태워지면서 전하를 띤 이온이 만들어짐. → 전하를 띤 이온의 농도에 비례하여 전류의 흐름에 변화가 생김

3. 감도

: 대부분의 화합물에 대해 TCD의 약 10-3배 높은 감도 나타냄

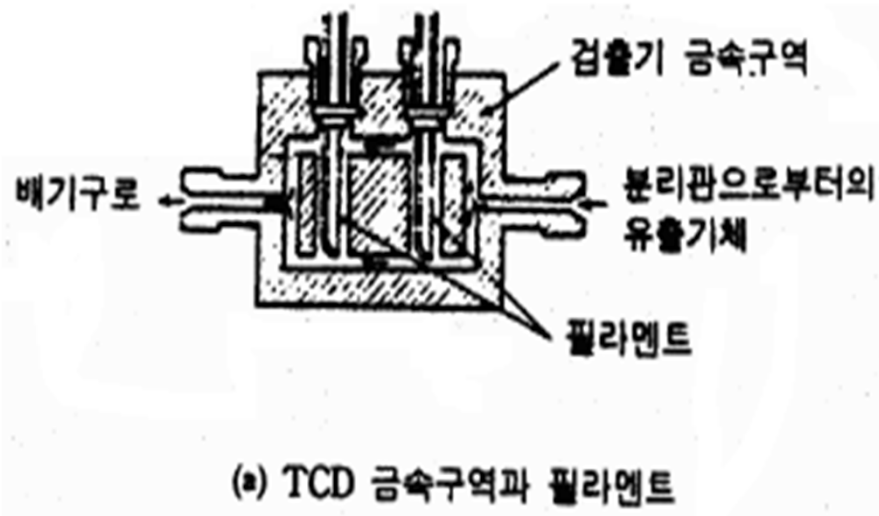
4. 선택성

: H_2 /Air 불꽃에 타서 전하를 띤 이온을 생성하는 화합물 검출

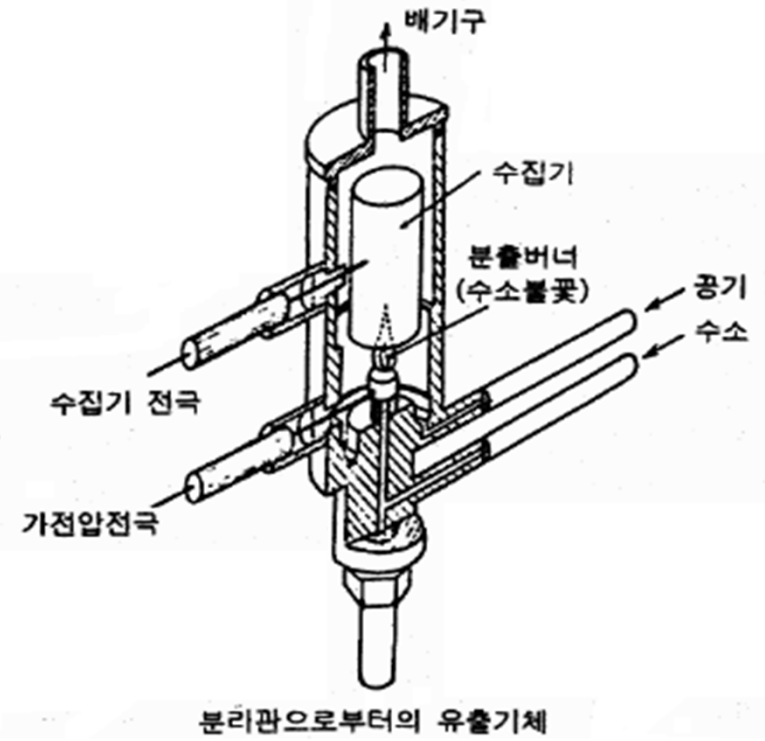
검출기의 종류

- **Electron Capture Detector (ECD)**
: 음이온이 되기 쉬운 분자나 전자에 대하여 친화성이 큰 분자시료의 검출에 사용
- **Flame Thermoionic Detector (FTD)**
: 고감도의 검출기능을 가진 인, 질소의 선택성 검출기
- **Flame Photometry Detector (FPD)**
: 황 및 인의 불꽃방출을 분광 광도법으로 검출하는 고감도의 선택성 검출기
- **Helium Ionization Detector (HID)**
: 농도가 ppb 이하인 무기기체를 검출할 수 있는 유일한 초고감도 검출기

검출기의 종류



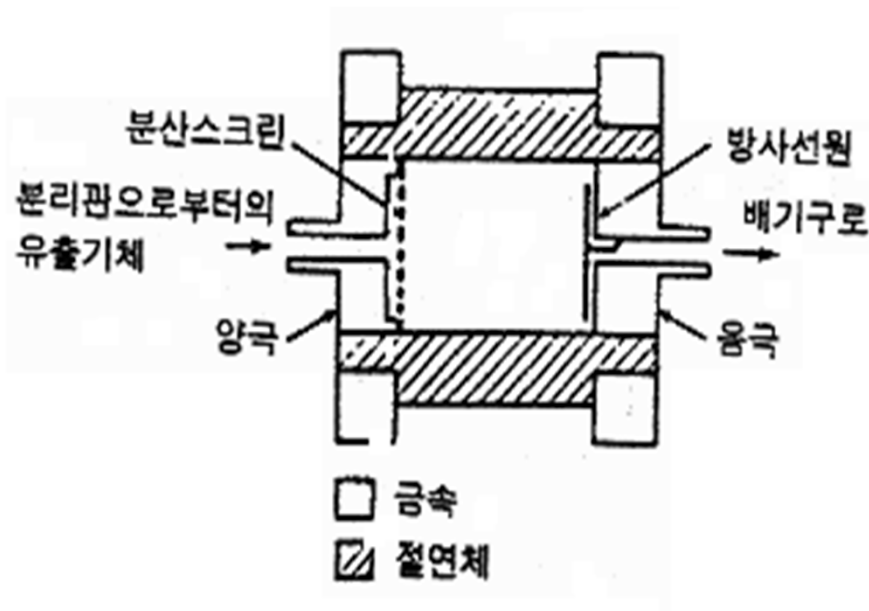
열 전도도 검출기(TCD)



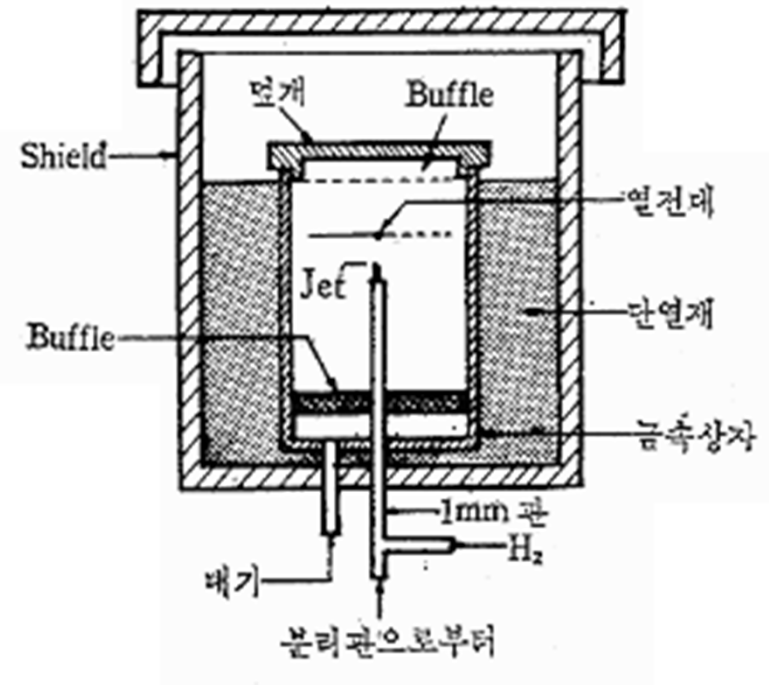
(2) 수소불꽃이온화 검출기 (flame ionization detector, FID)

불꽃 이온화 검출기(FID)

검출기의 종류

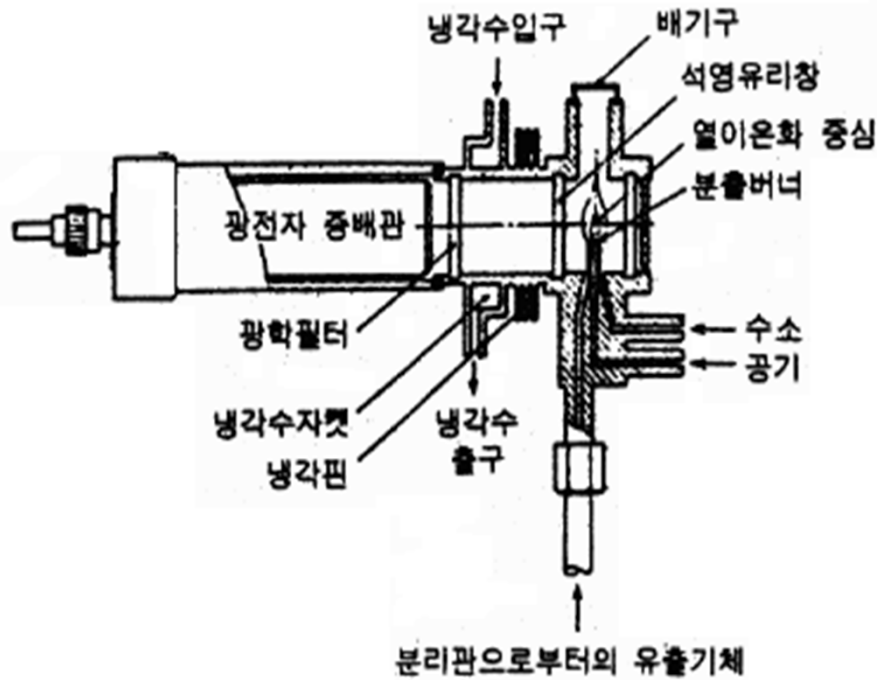


전자 포착 검출기(ECD)

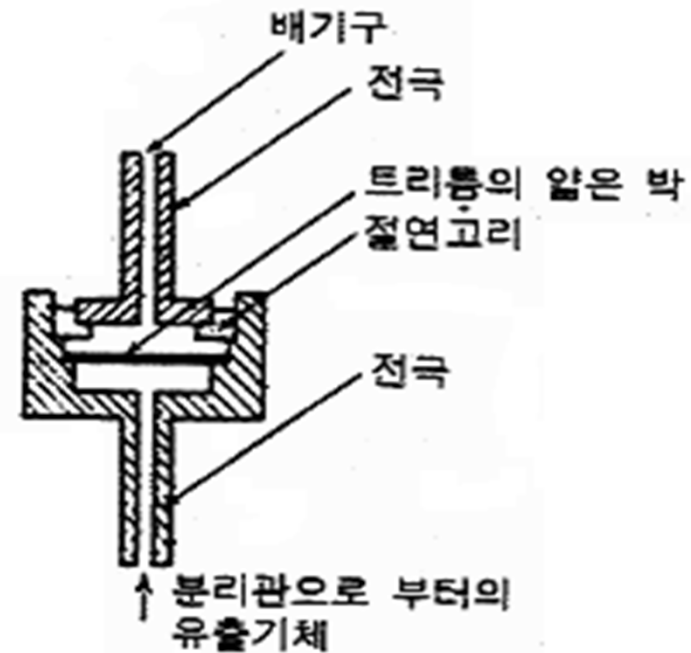


불꽃 열이온 검출기(FTD)

검출기의 종류



불꽃 광도 검출기(FPD)



헬륨 이온화 검출기(HID)

GLC의 응용

- **GLC의 응용**

1. 분리를 수행하는 수단으로 이용

(복잡한 유기화합물, 금속유기물, 생화학 물질 분리)

2. 분석을 완결하는 수단으로 이용

- 1) 정성분석

: 유기 화합물의 순도 측정 (봉우리의 면적을 이용하여 불순물의 함유량 측정, 머무름 시간을 이용하여 혼합물의 성분 확인)

- 2) 정량분석

: 분리관에 연결한 검출기에서 얻은 신호를 이용하여 분석
(시료 각 성분의 존재량은 봉우리의 넓이로 표시)

GSC의 응용

- **GSC의 원리**

: 정지상으로 고체 흡착제를 사용하고, 시료의 기체 성분
이 고체 정지상에 흡착되는 정도에 따라 물질이 분리
되는 것에 근거

- **GSC의 응용**

: 공기, 황화수소, 이황화탄소, 산화질소, 일산화탄소, 이
산화탄소 및 회유기체와 같은 기체들을 분리 분석

(GLS의 분리관에서는 위와 같은 기체들이 머물지 않기
때문에 분리할 수 없다.)

GC - MS 분석법

- **GC - MS 분석법**

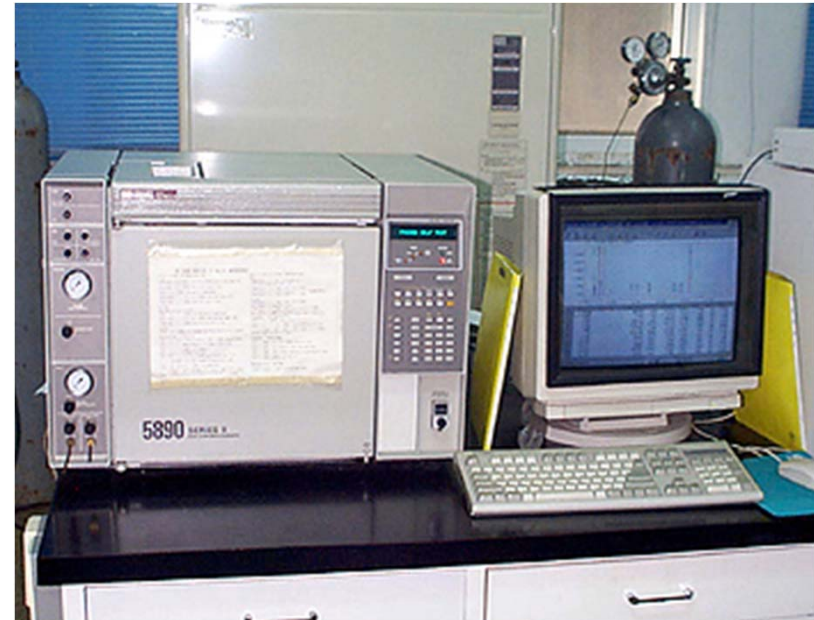
: 정성분석이 부족한 GC와 정성분석은 우수하나 분리 능력이 부족한 질량분석법을 결합하여 상호보완적으로 분리 분석하는 형태의 기기분석법

- 유기화학, 생화학, 의학, 약학, 환경과학 분야 등에서 아주 유용한 분리 분석법으로 최근에는 pg이하의 분석도 가능

GC 장치의 예

HP 5890 GC

- 제품사양
 - Temperature Operating Range : 400 ~ 450
 - Detector : TCD, FID detector
 - Carrier gas : He
- 특징
 - : 기체, 액체, 고체 등으로 구성된 유기체와 비유기체의 넓은 범위의 분석



GC 장치의 예



HP 6850 GC



HP 6890 GC

GC 장치의 예

TRACE GC 2000

(TMQ-CEI)

- 인체공학적 디자인
- GC 중 가장 빠르고 안정적인 온도조절기능
- 분석 application에 따른 다양한 injection 기술 제공
- 시료 처리량 증대를 위한 다양한 Auto sampler



GC 장치의 예



Shimadzu's GC - 14B



Shimadzu's GC - 17A