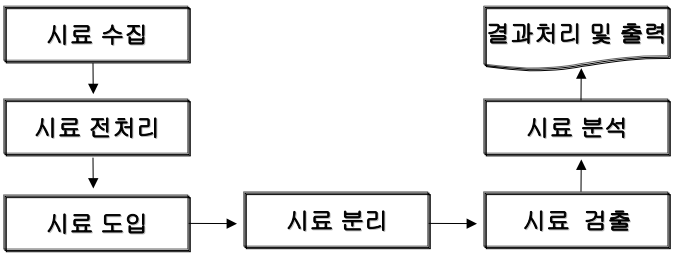
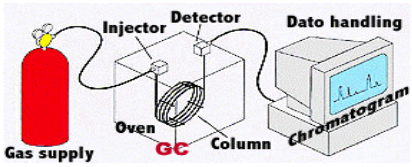
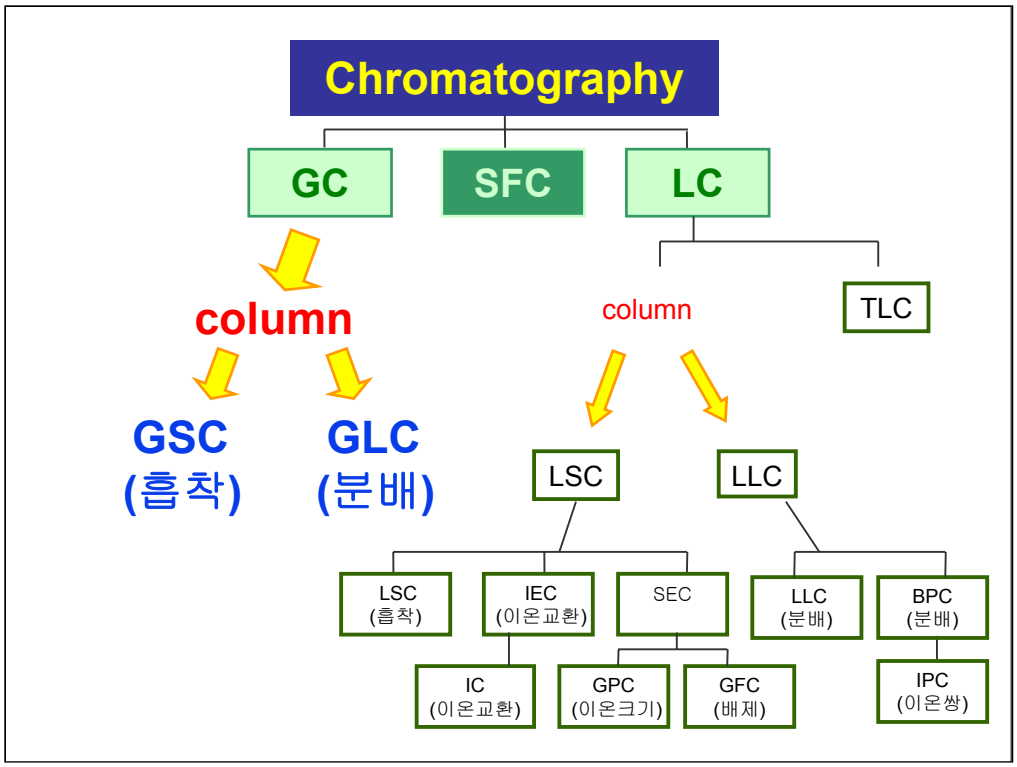
Gas Chromatography
Basic Theory & Maintenance

일반적인 분석의 흐름







- **SFC** : Supercritical Fluid Chromatography
- **IEC** : Ion Exchange Chromatography
- **SEC** : Size Exclusion Chromatography
- **IPC** : Ion Pair Chromatography

Chromatography

❖ Gas chromatography

- 이동상 : 기체
- 시료의 휘발성
- 낮은 분자량
- 열에 대한 안정성
- 분리 : 고정상과 시료의 화학적 친화력 및 B.P 차에 의한 분리

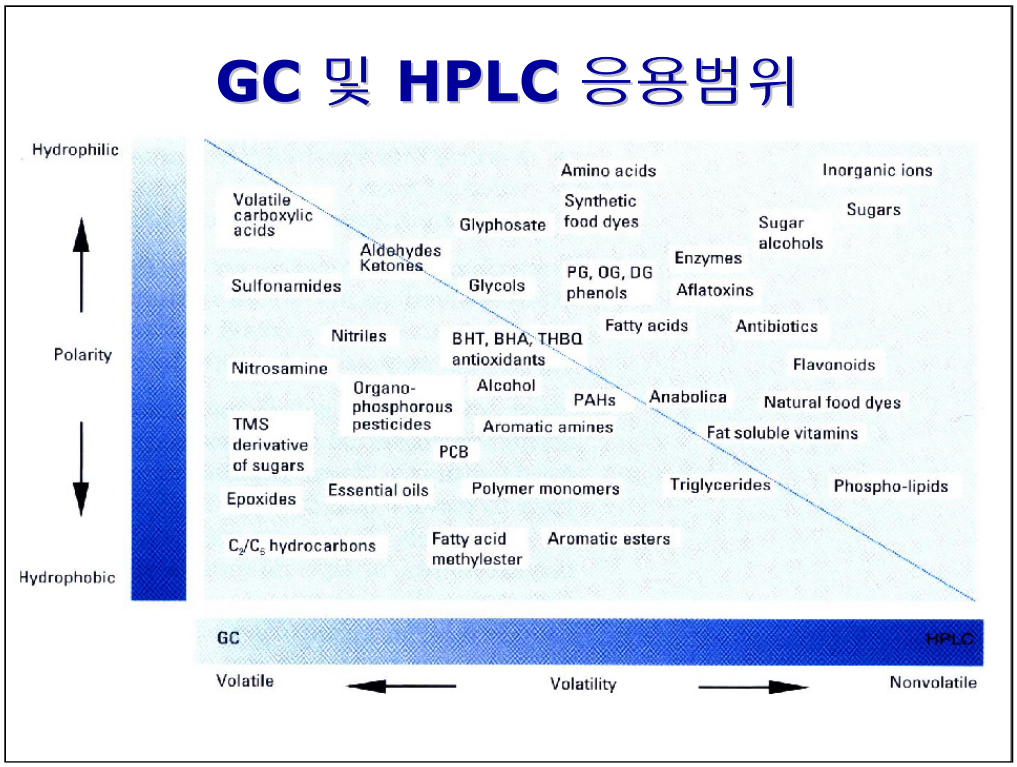
❖ Liquid chromatography

- 이동상 : 액체
- 시료의 용해성
- 분자량의 상한선 없음
- 분리 : 시료와 고정상 및 이동상과의 화학적 친화력에 의한 분리

▣ 크로마토그래피법은 이동상의 종류에 따라 크게 GC,LC등의 두 가지로 구분된다.

- GC는 이동상으로 가스를 사용하며 시료가 주입구에 주입됨과 동시에 기화되어야 하므로 시료의 휘발성이 있어야 한다. 따라서 분석 가능한 시료의 분자량이 제한적이고, 열에 불안정한 물질은 분석이 어렵다. 분리는 컬럼 내의 고정상과 흡착/ 분배과정을 통해 일어나며 이동상은 분리정도에 영향을 미치지 않는다.

- LC는 이동상으로 액체(용매)를 사용하며 이때 시료는 이동상에 잘 용해가 되어야 한다. 분석 가능한 시료의 분자량에 상한선이 없어 고분자 분석에도 사용된다. 또한 상온근처에서 분석되므로 열에 불안정한 물질도 분석이 가능하며 이온분석도 가능하다. 분리는 컬럼 내 고정상과 흡착/분배/이온교환/분자크기 배제 등의 과정을 통해 일어나며 이동상도 분리정도에 영향을 미친다.



▣ GC 및 HPLC 응용범위

- GC의 경우 시료의 휘발성을 고려해야 하며, 분리용 컬럼의 손상을 방지하기 위하여 Hydrophobic(소수성)한 시료 분석에 주로 적용한다.

- HPLC의 경우는 흡착/분배/이온교환/분자크기 배제등의 분리모드를 사용하여 Nonvolatile(비휘발성) 물질 분석을 주로 하며, 이동상으로 수용액을 사용하기 때문에 Hydrophilic(친수성)을 가진 시료 분석에도 적용 가능하다.

GC 사용의 이점

- 빠른 시간 내에 분석이 가능하다.
- 높은 분리능으로 다 성분 분석이 가능하다.
- 높은 감도를 가진다.
- **MSD, AED**와 쉽게 연결이 가능하다.
- 높은 정량 재현성을 가진다.
- 시료의 주입량이 적다. (여러 번 주입가능)
- 값이 싸다.

Gas Chromatograph의 구성

- Carrier Gas
- Injector
- Column
- Detector
- Data System

▣ GC System의 구성은 크게 다음과 같다.

- Carrier gas : 시료 주입구에서 기화된 시료를 컬럼으로 이동시켜 주는 기체
- Injector : 분석하고자 하는 시료를 주입하는 곳이며, 주입한 시료를 기화시켜 컬럼으로 보내는 역할을 한다.
- Column : 다양한 재질의 용기내에 충진제가 채워져 있으며 시료 성분들을 각각의 단일 화합물로 분리시켜 준다.
- Detector : 컬럼에서부터 분리된 단일 화합물을 검출하여 양에 비례한 전기적인 신호로 변화시켜 준다.
- Data System : 검출기에서 나온 신호값을 Y축에, 시간을 X축으로 하여 크로마토그램을 그려낸다.

Carrier Gas

Carrier Gas

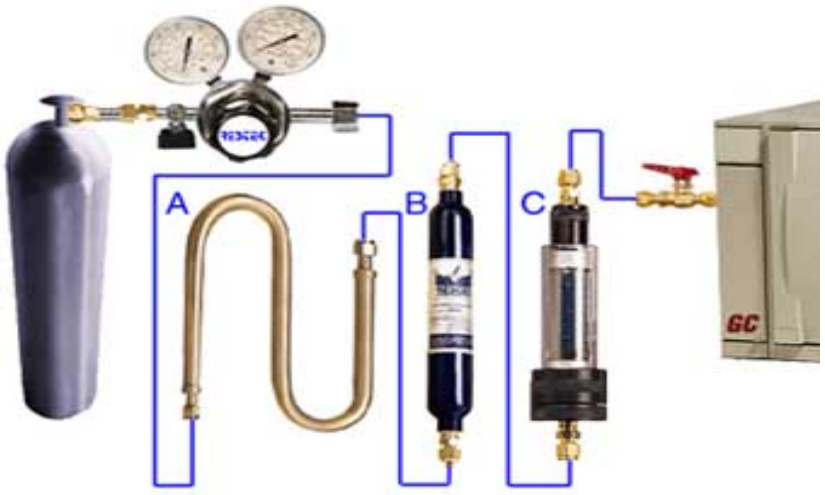
- 정의 : 주입구에서 기화된 시료를 컬럼으로 이동시켜 주는 기체
- 조건 : 비활성, 순수, 건조 **(Purity: 99.999 이상)**
- 종류 : 수소, 질소, 헬륨, 아르곤 메탄 등 **(Detector 에 따라 다름)**

▣ 기체 크로마토그래프의 이동상으로 사용할 기체는 반드시 다음과 같은 조건을 만족해야 한다.

- 시료분자나 고정상과 반응하지 않는 비활성이면서, 순수하고 건조한 상태로 공급되어야 한다.
- 컬럼 내에서 시료분자의 확산(Diffusion)을 최소한으로 줄일 수 있어야 한다.
- 사용되는 검출기에 적합해야 한다.

▣ Garrier gas의 사용방법

- 일반적으로 고압기체 실린더가 Carrier gas의 공급원이 되며, 일정한 속도를 갖는 Carrier gas를 얻기 위해 고압기체 실린더에 압력 조절장치(Regulator)를 부착하여 사용한다.



A : Moisture trap B : Hydrocarbon trap

C : Indicating Oxygen trap

▣ 이동상 가스의 순도는 매우 중요하다. 보통 이동상 기체의 순도는 99.995% 이상이어야 하며, 최종적으로 공급되는 이동상의 순도를 높이기 위해서는 즉, Carrier gas에 포함된 수분, 산소 및 입자와 같은 불순물을 제거하기 위해서는 Molecular Sieve나 목적에 맞는 Trap을 연결하여 사용한다.

- Moisture trap : Molecular Sieve 5A, 45/60 mesh 흡착제로 충진되어 있으며, 수분을 제거하기 위한 목적으로 사용된다.

가장 일반적으로 사용하는 트랩은 재충진이 가능한 분자체인 'S' Trap (Agilent P/N : 5060-9084)이며, GC 오븐에서 손쉽게 재활성화하여 사용 가능하다.

- Hydrocarbon Trap : 수분이 활성화된 탄소가 성능을 저하시키는 것을 막기 위해서 Hydrocarbon Trap은 Moisture Trap을 설치한 후 장착한다.

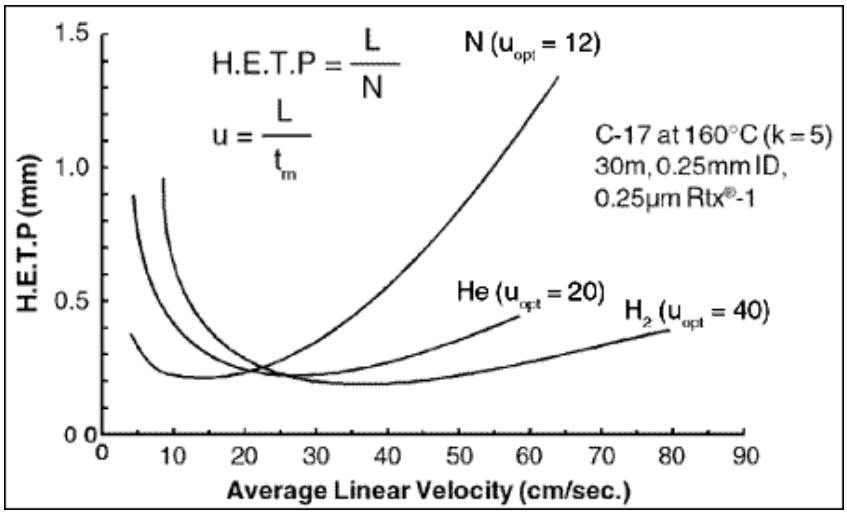
- Oxygen Trap : 산소 제거를 위한 trap이며, Glass Indication Oxygen Trap (Agilent P/N : 3150-0528) 과 High-Capacity Oxygen Trap (Agilent P/N : 5183-4772)를 일반적으로 사용한다.

▣ Gas Purification Systems : Moisture Trap, Hydrocarbon Trap 및 Oxygen Trap을 하나의 Unit으로 구성

▣ 교체시기

- Signal값이 갑자기 증가하는 경우
- Base Line이 매우 지저분할 때
- Ghost Peak가 나타나는 경우
- 일반적인 증상은 위와 같으며 사용빈도에 따라 다르나 대체로 6개월 – 1년에 한번씩 교체하도록 한다.

Gas의 종류와 선속도의 관계



▣ 최적의 Average Linear Velocity 설정방법은 위와 같다.

- 위의 그림은 수소, 헬륨, 질소 등의 운반 가스와 선속도와의 관계를 표기한 Van-Deemeter Profile 이다.

수소는 가장 빠른 운반가스로서(U_{opt}), 최적의 선속도로 40 ㎝/sec를 가지며 가장 평형에 가까운 Van-Deemter Profile을 보여준다. 선속도 20 ㎝/sec를 가지는 헬륨이 차후 선택이며, 질소의 성능은 이에 비해 조금 떨어지는데 이는 최적의 선속도가 12 ㎝/sec로 느린 선속도 때문이다.

운반가스로서 수소와 헬륨을 사용하면, 질소보다 넓은 범위의 선속도에 걸쳐 최적의 H.E.T.P 값을 유지할 수 있으며, 높은 선속도에서도 효율을 잃지 않고 사용 할 수 있다. 반면 질소는 좁은 온도범위에서 휘발성이 높은 성분을 분석할 때 유용하다.

일반적으로 질소를 사용할 경우, 넓은 온도 범위에서 분석되는 화합물의 재현성이 떨어질 우려가 있고, 긴 분석 시간이 필요하게 된다.

- Resolution : H_2 > He > N_2

▣ H.E.T.P (Height Equivalent to a Theoretical Plate)

- 시료분자가 이동상인 기체와 고정상인 액체사이에서 평형에 도달하는데 필요한 컬럼의 길이를 말한다. 길이가 L인 컬럼이 총 층수 N을 가진다고 가정하면,

HETP는 아래와 같다.

HETP = L / N

이론적 총 층수 N은 크로마토그램에서 용이하게 측정할 수 있기 때문에 N 을 컬럼 효율의 척도로 이용한다.

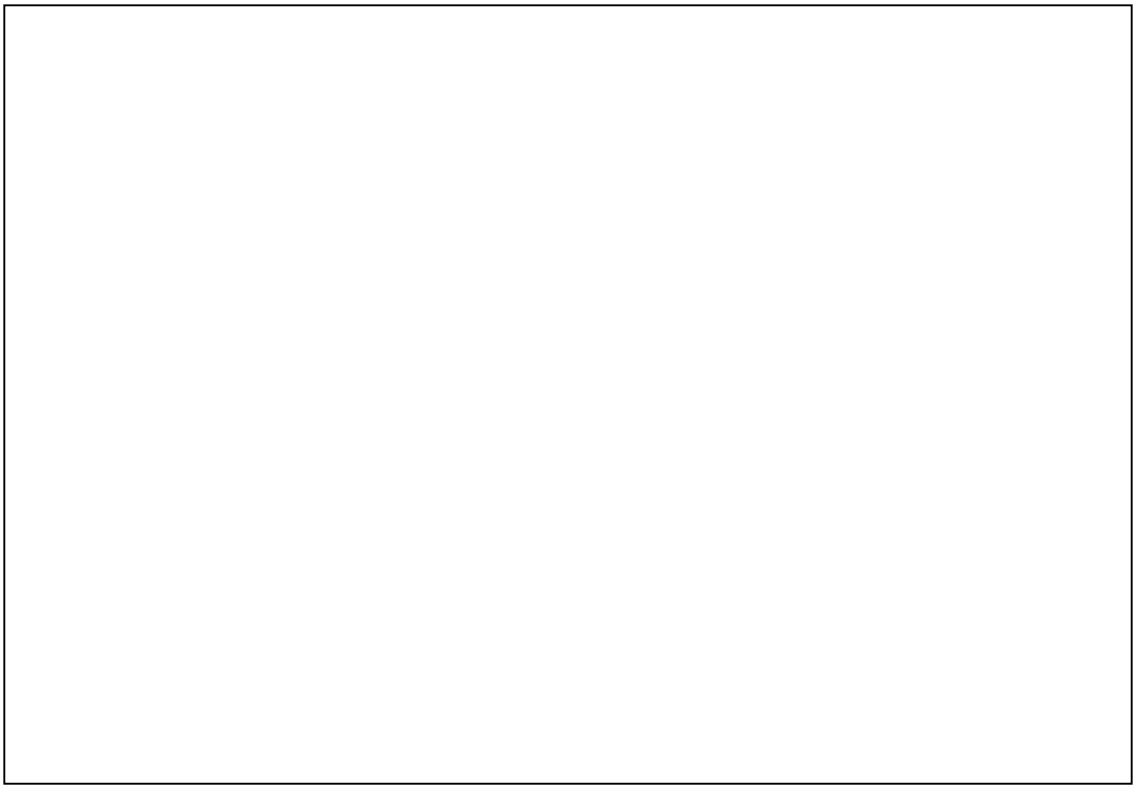
이동상의 적정 유속

	Column Diameter	Optimum Carrier Flow rate	Optimum Carrier Linear Velocity
Packed	1/4" 1/8"	50 - 60 ml/min 20 - 30 ml/min	2.6 - 3.2 cm/sec 4.2 - 6.3 cm/sec
Capillary	530 ㎛ (mega bore) 320 ㎛ (wide bore) 200 ㎛ (narrow bore) 100 ㎛ (high speed)	5 - 10 ml/min 1 - 4 ml/min 0.5 – 1 ml/min 0.2 - 0.5 ml/min	22 - 38 cm/sec 20 - 62 cm/sec 26 - 53 cm/sec 42 - 106 cm/sec

검출기에 적당한 Carrier Gas

	Detector	Carrier Gas	내용
일반적인 검출기	TCD	He	가장 일반적
		H_2	감도는 높으나 사용상 주의를 요함
		N_2	H_2 분석 시 사용
	FID	N_2	가장 일반적
		H_2,He	대체로 사용 가능
	NPD	He	최적
		N_2	최고감도
	ECD	N_2	최고감도
		Ar/CH_4	최고의 동적범위
	FPD	N_2	
정성이 가능한 검출기	MSD	He	MSD Mass Range가 2-800amu 이기 때문에 반드시 He 사용해야 함

Inlet



주입구의 역할

- 목적
  - 시료를 기화 시킨다.
  - GC column에 시료를 정확하고 재현성 있게 전달

- 시료형태 : 액체 또는 기체

▣ 시료를 기화시켜 컬럼(Column)으로 이동시키는 부분으로서, 사용하고자 하는 컬럼의 종류 및 시료의 상태등에 따라 선택적으로 사용할 수 있다.

▣ 시료 주입구의 온도 : 주입한 시료를 기체상으로 변화시키되, 시료가 분리관에 도달하기 전에 운반기체에 확산되는 것을 최소화 하도록 기화과정은 빨리 수행되어야 한다. 때문에 시료가 주사기에 의해 주입구에 전달된 후 가능한 빨리 기화될 수 있도록 주입구의 온도를 설정한다. 주입구의 온도는 분석하고자 하는 시료의 특성을 고려하여야 하나 일반적으로 200-250℃정도로 설정한다.

▣ 시료 주입방법

- 시료는 적당량을 주입구에 순간적으로 한꺼번에 주입함으로써 주입한 시료 증기의 띠가 이동상에 가능한 한 확산되지 않고 농도가 짙은 상태에서 이동해야 한다.

- 컬럼의 효율 저하를 방지하기 위해 주입하는 시료의 양은 컬럼의 크기와 액상의 양에 따라 달라진다.

- 시료의 상태에 따른 주입방법

** 기체인 경우 : 기체가 새지 않는 Gas Tight Syringe나 Sampling Valve를 이용해서 주입한다.

** 액체인 경우 : Microsyringe를 사용해서 Septum을 통해 주입하며 일반적인 분석용 컬럼에서는 10㎕ 용량의 주사기를 사용하며 1-5㎕ 까지의 시료량을 주입하는 것이 보통이다.

** 고체인 경우 : 적당한 용매와 섞어 일정한 농도의 용액으로 제조한 후 Microsyringe를 사용해서 주입한다.

주입구의 종류

- Packed Column Inlet
- Capillary Column Inlet
  - Capillary Direct (vaporizing)
  - Split/Splitless (vaporizing)
  - Programmed Temperature Vaporizer (vaporizing)
  - Cool On-Column (non-vaporizing)
  - Volatile Interface(vaporizing)

Injection Port 에 따른 컬럼 사용

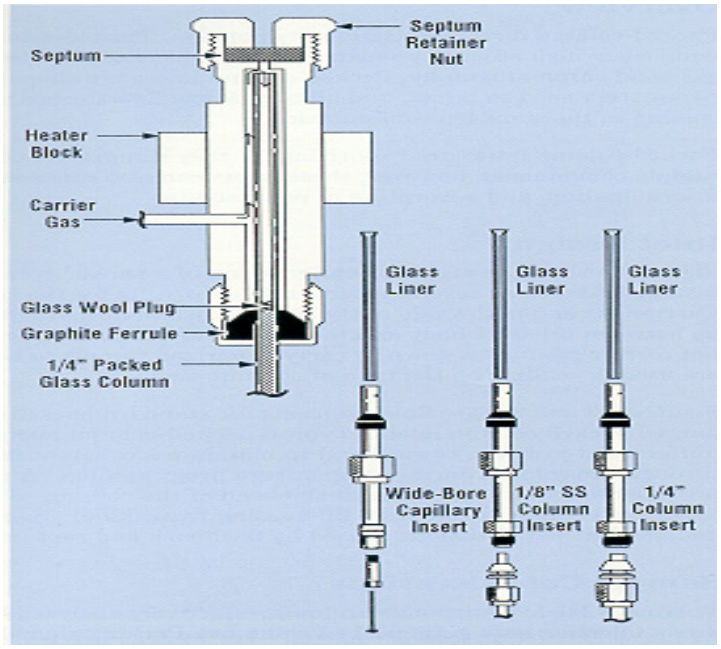
- Packed Injection Port
  - 모든 Packed column과 0.53mm 내경의 capillary column
- Capillary Injection Port
  - 0.32 혹은 0.53mm를 포함하는 모든 capillary column

Packed-Column Inlets

- High efficiency separation이 필요치 않거나 gas-solid chromatography에 의한 가스 분석 시 유용.
- 디자인이 간단하며 이동상 가스 모두가 column으로 전달됨.
- 시료는 기화된 후 column으로 전달되므로 nonvolatile 성분으로 인한 column의 오염은 적으나 시료분해, 극성 성분의 흡착이 일어날 수 있음.

▣ Packed 시료 주입구

- Packed 컬럼과 내경이 큰 Capillary 컬럼(0.53 mm) 사용 시 선택할 수 있으며, 주입한 시료가 모두 컬럼으로 들어가기 때문에 분리능이 다소 떨어지는 편이다.



Typical Packed Column Inlet

▣ Septum : GC 내부와 외부환경을 차단하는 실리콘 고무 재질의 작은 디스크로 시료의 유출을 막아준다. 현재 공급되고 있는 septum의 종류는 매우 다양하므로 분석의 특성에 따라 선택할 수 있다.

- Agilent Advanced Green Septa : 5183-4759
- Agilent Long Life Septa : 5183-4761
- Low Bleed Red Septa : 5181-1263

* Septum Bleed 란 : Septum 의 작은 조각이 떨어져 시료 주입구 내의 Glass Liner를 오염시키거나 시료분석을 방해 하기도 한다.

▣ Liner : 금속과 활성인 물질의 반응을 예방할 수 있는 Quartz나 유리 소재의 유리관이며, 기화된 시료가 확산되는 것을 막고, 기화 되지 않은 오염물질이나 septum가루가 컬럼 안으로 유입되는 것을 차단시켜 준다. 시료 주입구의 형태 및 주입방식에 따라 다른 모양으로 만들어져 있다.

▣ Ferrule : 시료 주입구와 컬럼을 연결하는 마지막 소모품으로 유량의 누출을 최소화 시켜주며, 유연성 있는 소재(Graphite)로 만들어져 있다.

Capillary Column Inlet

❖ **Capillary Direct Inlet**

- Capillary Column중 wide-bore column만 사용
- 시료는 기화된 후 모두 column으로 전달
- Packed-column inlet과 동일한 원리로 운염됨.
- 시료주입 속도, 시료용매, 주입구 온도 등을 신중히 선택하여야 함.

Split/Splitless Capillary Inlet

▣ Split Inlet (mode) : 시료가 고농도인 경우, 컬럼으로 들어가는 시료의 양을 조절하여 각 성분의 피크(Peak) 분리도를 증가시킬 수 있는 주입 방식이다.

▣ Splitless Inlet (mode) : 시료가 저농도인 경우, 일정 시간동안 시료가 주입구 내에서 “Reconcentration”되어 컬럼 속으로 들어가 분석의 감도를 향상 시킬 수 있다.

▣ Pulsed Split/Splitless Inlet (mode) : Split 또는 Splitless mode에서 일정 시간동안 과량의 압력을 가하여 분해되기 쉬운 시료를 빠르게 컬럼 안으로 들어갈 수 있도록 도와주고, 짧은 시간 내에 시료가 주입되어 피크의 모양을 향상시킬 수 있다. 일반적으로 쉽게 분해되는 시료의 분석에 유용하다.

Split Inlets

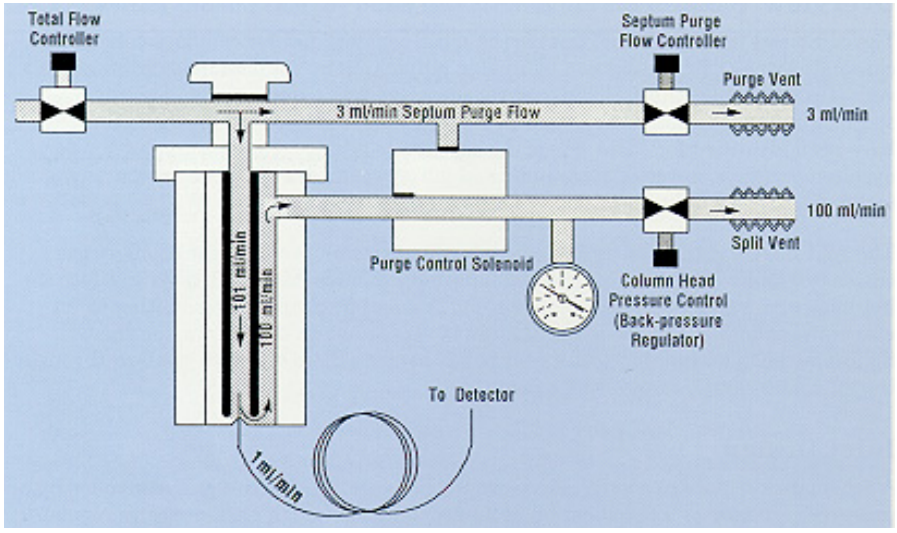
- Capillary GC를 위해 개발된 주입방식
- 시료는 고온의 주입구에서 기화된 후 일부만이 Column으로 전달되고 나머지는 vent됨.
- 거의 모든 시료에 적용가능하며 시료용매의 제한이 없고 peak 형태가 우수함 (sharp)
- 시료의 대부분은 vent되고 일부만이 column에 전달되므로 감도가 떨어지고 정량적 재현성이 좋지 않을 수도 있음.

▣ Capillary Column을 사용하는 경우 연결하는 시료주입구로서 대다수 유기화합물 분석에 사용하며, Packed Column과는 달리 주입할 수 있는 시료의 양이 적기 때문에 Column에 들어가는 시료의 양을 Carrier gas의 분할 (Split)에 의하여 조절한다.

▣ Vent line에서는 희석된 시료가 나오므로 시료의 독성이 강한 경우 외부로 연결해서 배출되도록 한다.

- Split Vent Trap : Agilent P/N 5181-8802 (Replacement cartridges 5181-8803)

Split Mode Flow Diagram



▣ Flow 의 종류

- Total Flow Rate : GC에 주입되는 운반기체의 유량
- Septum Purge Flow : 시료가 주입되는 동안 Septum 아래로 유입되어 불순물을 제거하게 되며, 일반적으로 3 – 6㎖/min정도로 설정한다.
- Split Vent : Split Ratio에 의해 GC 밖으로 Vent되는 Gas의 유량
- Column Flow Rate : 컬럼으로 흐르는 Gas의 유량
- Split Ratio : 일반적인 split ratio는 20 – 30 : 1로 설정하며, 분석대상 성분의 농도수준에 따라 조절 가능하다.

ex) Split Ratio가 100 : 1이라면 컬럼 유속을 1 ㎖/min 로 했을 경우, Split Vent Flow Rate는 100 ㎖/min이 된다. 즉, 시료 1 ㎕를 주입했을 경우 실제 컬럼으로 들어가 분리되는 시료의 양은 1/100 ㎕임을 의미한다.

Split Injection 적합한 시료

- 매우 휘발성이 강한 시료
- 용매에 의한 희석이 힘든 시료 (예 : 용매 자체)
- 기체와 같이 focusing이 힘든 시료 또는 주입 시간이 긴 시료 (valve injection)
- 용매 peak 다음에 원하는 peak가 바로 뒤따라 용출 되는 시료 (용매 분석과 같은 경우)
- 알 수 없는 다양한 b.p를 가지는 성분들이 함께 섞여 있는 경우 (Split Ratio를 쉽게 바꾸어 분석 가능)

Splitless Inlets (I)

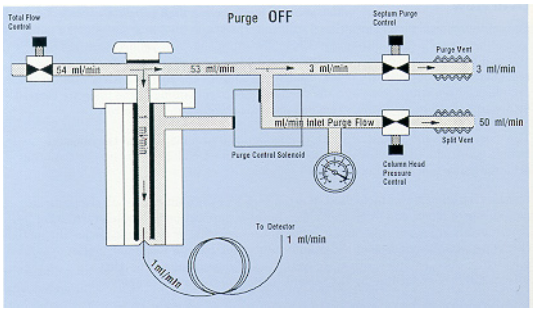
- Split injector를 non-vent 상태로 운영하는 원리.
- 시료는 고온의 주입구에서 기화된 후 용매를 제외한 전량이 column으로 전달되고 주입구에 남아있는 과량의 기화된 용매는 일정 시간 후 vent를 통해 제거됨. (Purge On Time)
- 시료의 대부분이 column에 전달되므로 감도가 우수하고 정량적 재현성이 우수함.

Splitless Inlets (II)

- 장시간에 걸쳐 column에 전달된 시료의 band width를 줄여주기 위한 oven 온도 설정 등 split injection에 비하여 다양한 조건들을 최적화 시켜야 함(Solvent Effect).
- 높은 b.p의 용매 사용이 가능하다.
- 내부 용량이 큰 liner를 사용하는 것이 좋다.
- 빠른 컬럼 유량을 설정할 수 있다.

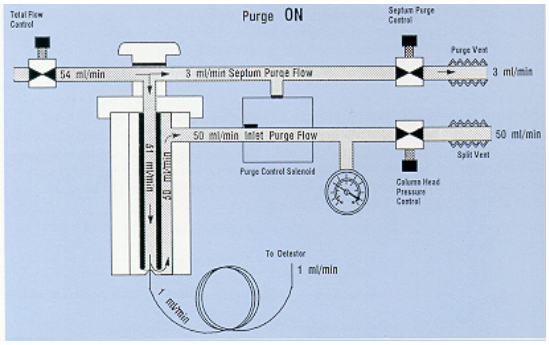
Splitless Injection의 단점

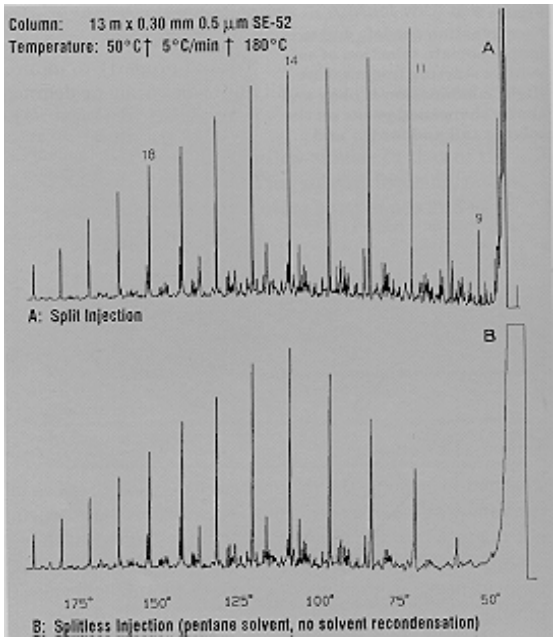
- 정량결과가 주입기술에 좌우됨.
- 시료용매의 선정에 유의해야 함.
- 컬럼 성능이 급격히 저하될 수 있음.
- 용매꼬리부분에 용출 되는 성분은 용매의 끓는점, 극성 및 주입된 부피에 좌우됨.
- 시료회수율이 주입시간등에 따라 달라지므로 조건을 최적화하고 자동화할 필요가 있음.



Purge Vent Off

Purge Vent On



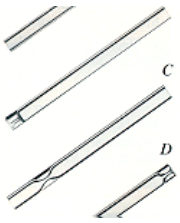


Split yields narrow peaks from injection !

Splitless has focused after ~100℃ (pentane solvent, no solvent recondensation)

주입구에서 자주 오염이 되는 부분

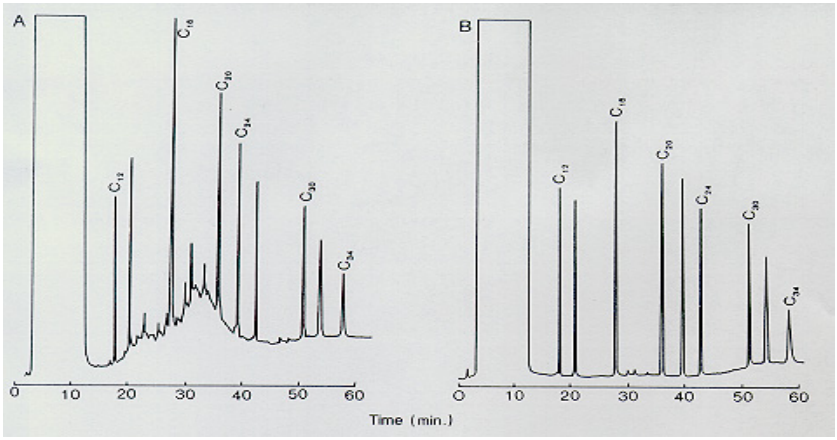
- 가스가 제공되는 라인
- Septum
- Injection port liner
- Gold seal (in case split/splitless Inlet)



▣ Split/Splitless Capillary Inlet 사용 시 최적의 기기 상태를 유지하기 위해서 위와 같은 부분은 사용자가 주기적으로 유지 보수를 한다.

- Gas 공급 라인의 Leak Check
- Septum 교체
- Glass Liner 교체
- Inlet Base Seal (Gold Plate Seal) 교체

Septum 오염의 예



Contaminated Septa

Clean Septa

On-Column Inlet

- Syringe needle이 Column head까지 도달하여 시료주입.
- 시료 전량이 액체상태로 column에 주입되며 focusing 과정을 거쳐 column내부에서 기화된 후 분리.
- 주입구 및 오븐은 시료 용매의 끓는점과 비슷한 온도에서 유지.
- 시료의 전부가 column에 전달되므로 정량적 재현성이 가장 우수하나 주입시료의 부피는 제한됨.
- Splitless injection과 같이 다양한 조건의 최적화가 필요.

▣ Capillary Column을 사용할 때 이용되며, 컬럼을 Syringe needle 바로 아래까지 설치하고 압력과 온도를 Programming하여 사용한다. 즉, 액상상태의 시료가 컬럼 안으로 직접 들어감으로 미량 성분 분석에 적합하며, 분석시 높은 정밀도와 분리도를 제공한다.

- Pressure Program

: 압력을 일정하게 사용할 수도 있고 Program 하여 사용할 수도 있다.

- Temperature Program

: 오븐 온도를 Program 할 수 있는 것과 같이 주입구의 온도도 Program 하여 사용할 수 있다.

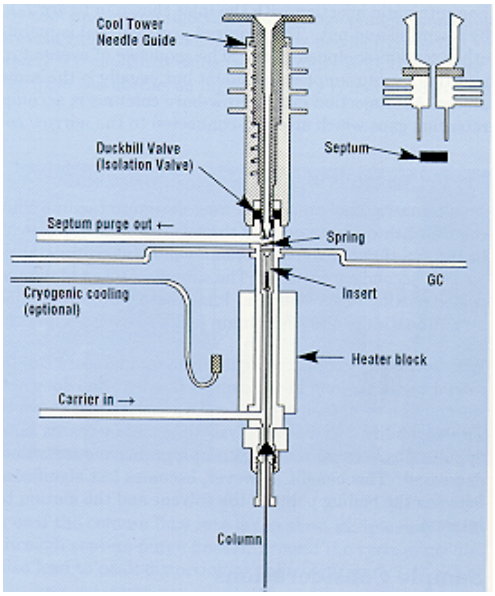
: 상온 이하의 온도가 필요한 경우는 액체 질소(N_2) 또는 이산화탄소(CO_2)를 이용한 Cryogenic cooling option을 이용하여 단시간내에 주입구를 냉각시킬 수 있다.

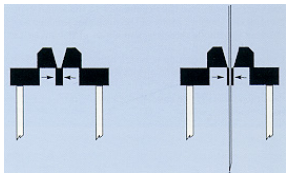
▣ 특징

- 열에 약한 성분의 분해 및 변형을 최소화

- 온도와 압력을 동시에 Programming 해줌으로써 분석시간을 현저하게 줄이고 좋은 피크 모양을 얻을 수 있다.

- GC로 분석이 까다로웠던 Aldehyde, Phenol, Glycol, Diol, Polyethylene 및 Wax 등을 분석하는데 효과적이다.





Cool On-Column Injector

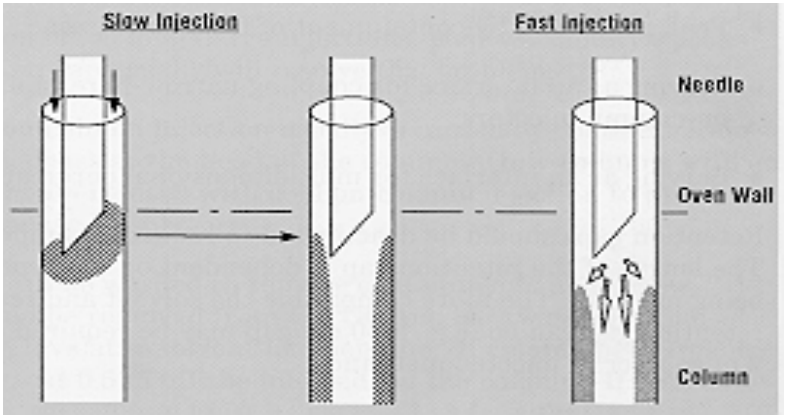
▣ On-Column Inlet 은 컬럼과 바로 연결되는 것으로 컬럼 연결에 사용되는 소모품 (Septum Nut, Septum, Insert, Syringe needle) 사용에 특히 유의하여야 한다.

▣ Needle guide는 Fused Silica Needle과 Stainless Steel Needle 로 두가지가 있다.

On-Column Injection

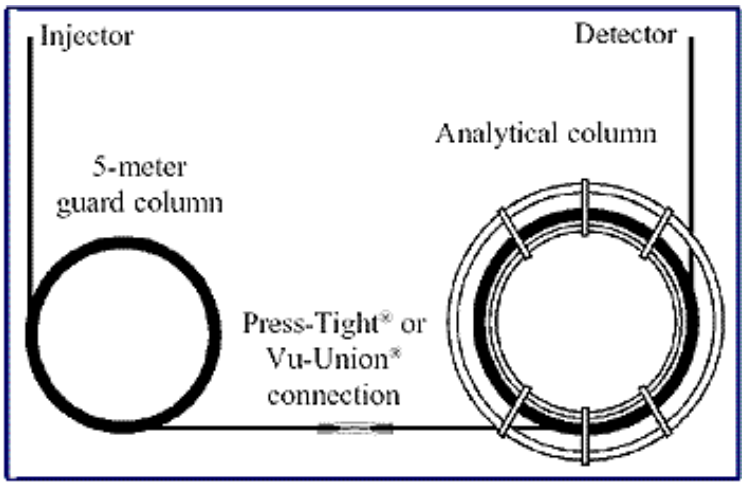
- 주입구 냉각 및 별도의 cooling device 필요.
- Retention Gap의 사용이 요구됨.
- Fast injection 필요.
- 적은 시료량 사용 **(0.5 - 2 μ l).**
- 빠른 컬럼 유량 사용 (30 - 50 cm/sec)

▣ 분석용 컬럼에 액체 시료가 직접 주입됨에 따라 컬럼의 오염 가능성이 매우 높다. 따라서 분석용 컬럼의 오염을 막기 위하여 시료주입구와 분석용 컬럼 사이에 비활성 컬럼인 Retention Gap(Guard Column)을 장착하여 사용한다. 보통 1 $\mu\ell$ 시료 주입시, 최소 1 m 정도가 필요하다.



On-column injection시 시료는 가능한 빨리 주입하여야 **Column** 내부에 균일한 막 **(flooded zone)**을 형성하며 시료가 **needle**에서 멀어질 수록 **needle** 외부에 시료가 침착하는 것을 막을 수 있다.

Retention Time Gap



•Intermediate-Polarity Deactivated Guard Columns & Transfer Lines
- 가장 범용적으로 사용 가능한 Fused Silica 재질의 Column
- P/N (Restek) : 10044 (5 m * 0.32 mm)

•Polar-Deactivated Guard Column
- Polyethylene glycol deactivation layer로서 Polar Compound 분석에 주로 사용
- P/N (Restek) : 10066 (5 m * 0.32 mm)

•Hydroguard Water-Resistant Guard Tubing/Transfer Lines
- Water Injection에 따른 column degradation 방지
- P/N (Restek) : 10080 (5 m * 0.32 mm)

Programmable Temperature Vaporization Inlet (I)

- 시료는 cool liner로 주입되고 주입구의 온도가 상승하여 시료를 기화시킴.
- Vent time과 주입구의 온도를 progra- mming하여 split/splitless injection과 마찬가지로 시료 vapor를 column으로 transfer함.
- Large volume injection이 가능함.
- 전처리가 덜 된 시료도 분석이 가능함.

▣ PTV (Programmable Temperature Vaporizer) 시료 주입구

: 시료 주입구 내의 온도 프로그램과 용매 배출, Multiple Injection이 가능한 고기능 Split/Splitless 시료 주입구 이다.

- 미량성분의 분석 시 다량의 시료를 주입(Large Volume Injection)하여 감도를 향상
- 용매 Prevent 기능으로 컬럼의 오염을 막고, 농축 효과로 감도 향상
- 온도 프로그램이 가능하여 열에 약한 물질의 분해 및 변형 가능성을 줄임 (Cold Split/Splitless Mode)
- Multiple Injection : Autoinjector를 사용하여 일정량의 시료를 여러 번 주입하는 기술로 농도가 낮은 시료 분석시 유용하게 사용할 수 있다.
- 다량 시료 주입 (Large volume Injection)

: 음용수 중의 극미량 성분 분석과 같은 매우 낮은 농도의 성분을 분석할 경우, 분석이전에 농축을 시키거나 보통의 시료 주입량보다 훨씬 많은 양의 시료를 주입해야만 분석이 가능하다.

Programmable Temperature Vaporization Inlet (II)

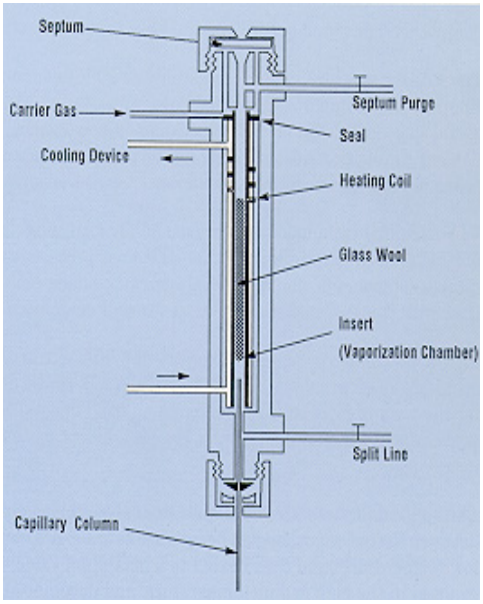
- The three most important modes
  - Cold split injection
  - Cold splitless injection
  - Solvent elimination injection

•Cold Split/Splitless PTV Injection

- 액체시료가 cold vaporizing chamber로 주입 (이때 split vent는 닫혀있음)
- 시료 주입 후 PTV inlet의 온도 상승되어 시료 성분들은 boiling point에 따라 순차적으로 기화되어 column으로 도달
- 기존 시스템에 비해 많은 양의 시료를 column 손상 없이 주입 가능하며 좀 더 정확하며 재현성 높은 시료의 splitting이 가능함 (Split PTV)

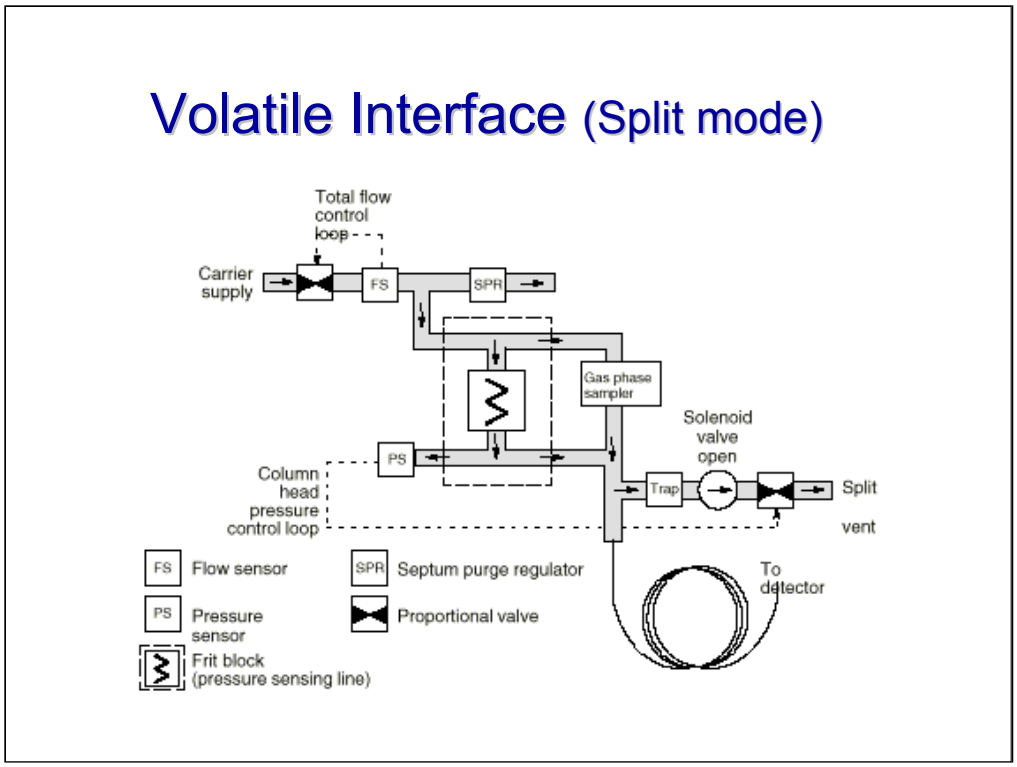
• Solvent Elimination S/SL Injection

- 용매의 boiling point 정도로 setting된 inlet에 시료주입
- High split ratio에 의하여 b.p 가 낮은 용매는 대부분 vent 되며 b.p가 높은 시료 성분들은 inlet에서 농축
- 미리 지정한 일정 시간이 지나면 split vent는 닫히고 inlet 온도는 상승하여 시료 성분들이 column으로 이동하여 분리가 이루어짐 (Solvent elimination splitless mode)
- 200 μl 정도의 시료를 column손상 없이 주입할 수 있으므로 감도가 우수함.
- 단, 용매와 가까운 b.p 를 갖는 성분은 잃어버릴 위험이 큼.



일반적인 Split/Splitless inlet 에 비하여 PTV는 다음과 같은 특징을 갖는다 :

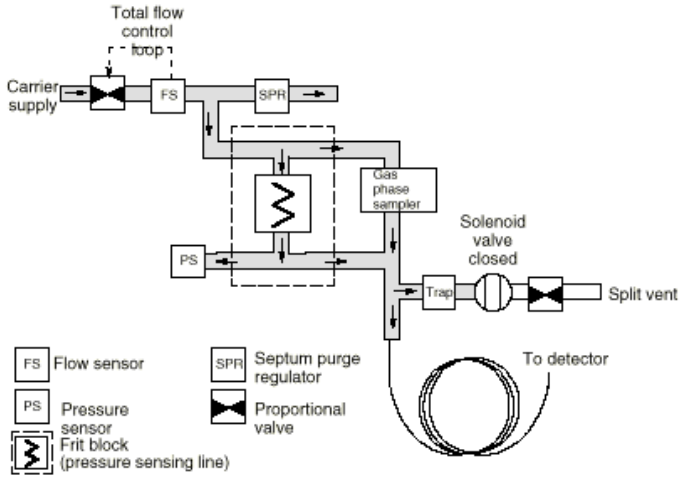
- Lower thermal mass
- Rapid heating & cooling capabilities
- Lower internal volume
- Multiple timing of split-vent & heating cycles



▣ Volatile Interface (VI)

: 액체, 기체, 고체 등의 시료로부터 휘발성 화합물을 분석하기 위한 시료전처리 장비인 Purge & Trap, Headspace 및 Aerotrap등과 GC와 연결하여 사용할 때, 다른 시료 주입구보다 작은 내부 용적과 비활성의 경로를 제공하여 분석결과의 재현성과 검출한계를 향상시킬 수 있는 장점이 있다. 특히, 비활성 소재인 Silcosteel을 사용하여 반응성이 크고 극성인 물질의 흡착을 방지할 수 있다.

Volatile Interface (Splitless mode)



시료 주입구 비교

시료주입구		컬럼	주입모드	시료상태	컬럼주입량	비고
Packed		충전 컬럼 1/8 & 1/4-inch	n/a	Any	전량 컬럼	
Capillary	Split/ Splitless	모세관 컬럼 0.1–0.53 mm	Split	고농도	시료의 소량만이 컬럼으로 이동	
			Pulsed split	고농도		
			Splitless	저농도	전량 컬럼	
			Pulsed splitless	저농도		
	COC	모세관 컬럼 0.25–0.53 mm	n/a	저농도 열에강한시료	전량 컬럼으로	시료의 분해, 변성이 적음
	PTV	모세관 컬럼 0.1–0.53 mm	Split, Pused	고농도	소량 만 컬럼	
			Splitless, Pused	저농도	전량 컬럼으로	
			Solvent vent	저농도		다량 주입
	VI	모세관 컬럼 0.25–0.53 mm	Direct	저농도	전량 컬럼으로	Dead volume 이 가장 적음
			Split	고농도	소량만 컬럼	Max. total flow = 100 mL/min
			Splitless	저농도	전량 컬럼	

Column

Column

- 정의 : 혼합성분이 단일성분으로 분리되어지는 곳
- 종류
  - 내경에 따른 분류
    - Packed column
    - Capillary column
  - 고정상 종류에 따른 분류
    - GSC (Gas-Solid Chromatography)
    - GLC (Gas-Liquid Chromatography)

▣ Column

혼합성분을 각각의 단일성분으로 분리시키는 곳으로 시료 성분들을 효과적으로 분리시키기 위해서는 시료와 컬럼 내 고정상의 화학적 친화력을 고려하여 컬럼을 선정해야 한다.

실제 분석에 필요한 컬럼의 선택은 시료 중 분석하고자 하는 성분의 화학적 성질(Polarity)과 관계가 있다.

컬럼은 일반적으로 고정상이 충전된 관 전체를 말하며, GLC와 같이 고정상이 액체인 경우에는 이를 지지하고 있는 고체지지체 까지를 의미한다.

- 컬럼의 튜빙은 시료 분리를 직접적으로 일으키는 재료, 즉 고정상을 담는 용기로서 그리고 이동상 기체의 흐름을 안내하는 안내자로서의 역할만을 하는 것이 바람직하며, 분리 그 자체에는 아무런 영향을 미치지 않아야 한다. 그러므로, 컬럼의 튜빙 재질은 가능한 비활성(inert)이어야 한다. 특히, 극미량의 성분을 분석하려고 하거나 mercaptans과 같이 활성이 높은 물질에 의해 피크의 꼬리끌림(tailing) 현상이 현저할 경우 튜빙은 반드시 비활성이어야 한다. 모세관 컬럼의 경우는 용융 실리카(fused silica)가 가장 적합하다.

- **재질**

; 금속관 - 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄 등

구리관은 Amines, Terpenes 및 스테로이드 등과 반응이나 흡착을 하므로 이런 화합물의 분석에는 적합하지 않다.

; 유리관 : 반응성이나 극성이 큰 화합물의 분석에 사용된다.

Column
(Packed : Capillary)

❖ Packed Column
- 내경이 크고 길이가 짧다.
- 시료처리 용량이 크다
- 낮은 분리능

❖ Capillary Column
- 내경이 작고 길이가 길다.
- 시료처리 용량이 적다.
- 뛰어난 분리능

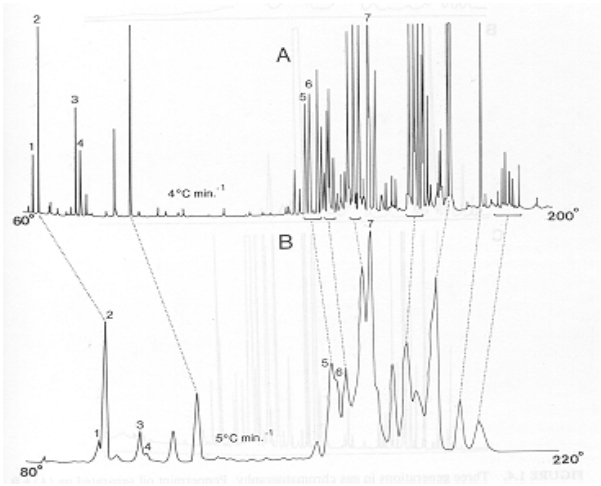
▣ Packed Column

- 분석용 Packed Column의 외경은 1/8 inch 또는 1/4 inch 이며, 길이는 3 ~ 10 ft 정도인 것이 보통이고 대개 1 ft 당 300 ~ 1000의 이론단수를 갖는다.

▣ Capillary Column

- Capillary Column의 내경은 보통 0.1 ~ 0.53 mm 이고, 컬럼의 내벽에 매우 얇은 막의 액상이 입혀져 있다.

- 장점 : 컬럼내에서 압력강하가 거의 일어나지 않기 때문에 길이를 매우 길게 할 수 있으며(10 ~ 100m), 이에 따라 수십만개의 이론단수를 갖는 컬럼도 있다. 단, 주입할 수 있는 시료의 양은 매우 적어야 한다.

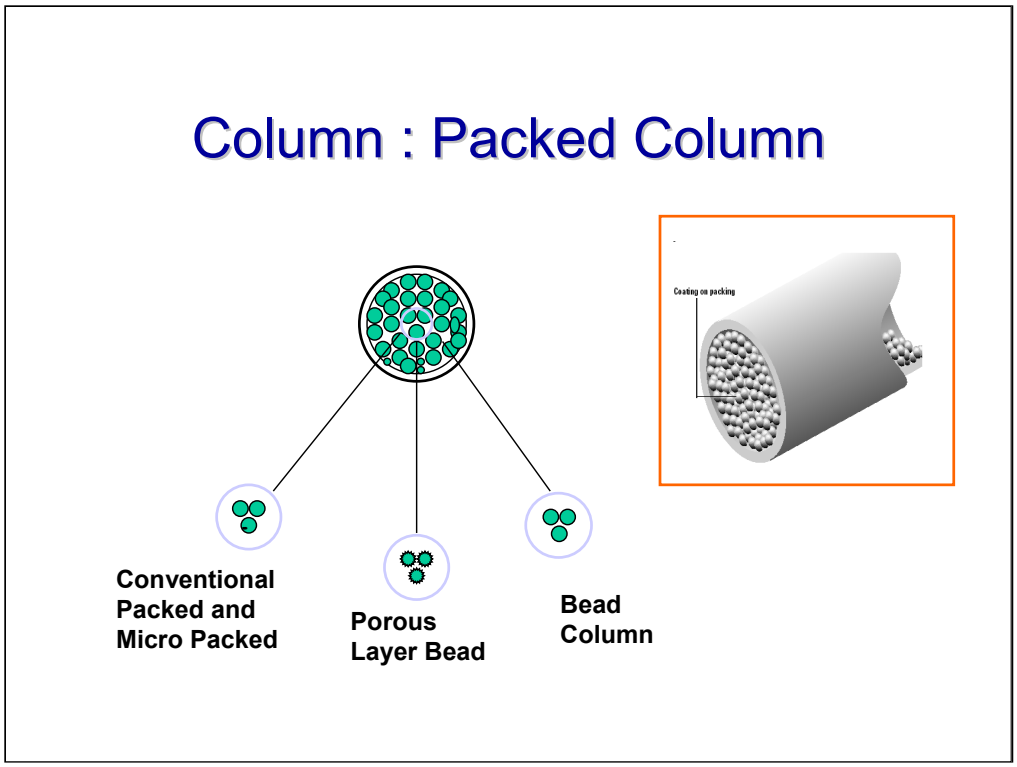


Chromatograms of Calmus oil

▣ Capillary Column 과 Packed Column 으로 Oil류를 분석한 Chromatogram이며 Packed Column의 경우 분석대상 물질의 분리가 거의 이루어지지 않는 반면, Capillary Column의 경우는 원하는 성분간의 분리가 확연히 진행되었다. 따라서 분석하고자 하는 대상성분의 수가 많지 않은 경우에는 Packed Column 적용이 가능하며, 분석대상물질이 많은 경우에는 Capillary column을 사용하여 분리도를 향상시키도록 한다.

▣ 최적의 Column 선택시 장점

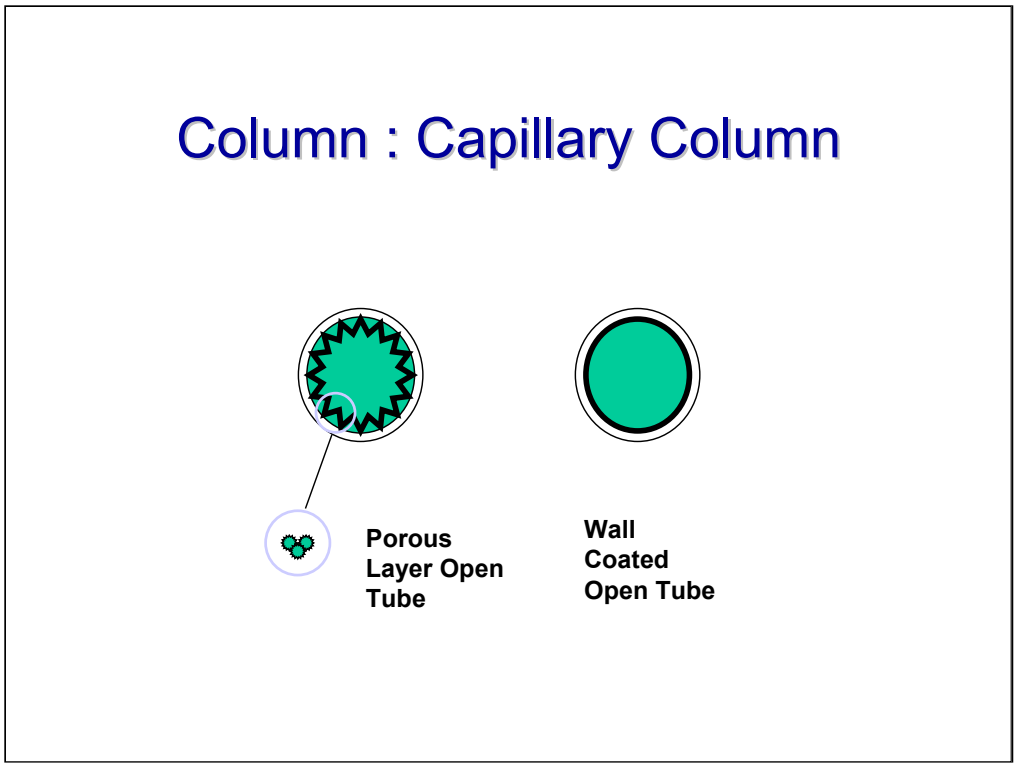
- 감도의 향상
- 분석의 신뢰도 증가



▣ Porous Layer Bead : 다공성 담체, 구멍이 여러 개 있는 구슬
Bead Column : 구멍이 없는 구슬

▣ 고정상의 종류

- Methyl Silicone
- Molecular Sieve : Molecular Sieve 5A, Molecular Sieve 13X 등
- Porous polymer : Porapak, Chromosorb, Haysep 등
- 다양한 special packing 가능



▣ 용융 실리카(Fused silica) 재질의 Capillay Column에는 두가지 Type이 있다.

1. Porous Layer Open Tubular(PLOT) 컬럼

: 튜빙 내벽에 고체상태의 고정상(Solid staionary phase)이 코팅된 것이며, 기체 시료 분석에 주로 사용된다.

(ex : HP-PLOT Al2O3 "S", "M" 및 "KCl", HP-PLOT Molesieve A, HP-PLOT Q)

2. Wall Coated Open Tubular(WCOT) 컬럼

: 비활성의 튜빙 내벽에 액상의 고정상(Liquid staionary phase)을 코팅한 것이며, 기체 크로마토그래피 분석에서 가장 일반적으로 사용되고 있다.

(ex : HP-1, HP-5, HP-INNOWAX 등)

▣ 고정상의 종류

1. Polysiloxanes

: 반복적인 Siloxane backbone 구조를 가진 가장 일반적인 고정상으로 매우 안정하고 견고하며, 용도가 다양하다.

Silicone atom의 2가지 Functional group에 따라 각 고정상 별 특성이 상이해짐 (methyl, phenyl, cyanopropyl, trifluoropropyl)

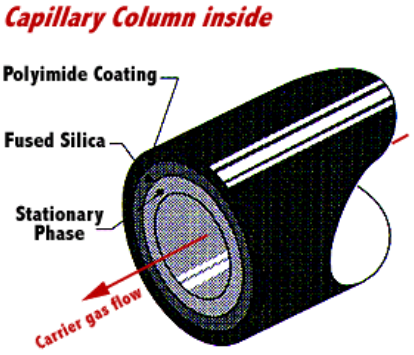
2. Polyethylene glycols

- Column name : Wax, FFAP 등

- Polysiloxane 보다는 구조적으로 다소 불안정하고 견고하지 못함. 상대적으로 낮은 한계온도를 지님

3. Porous Polymer (Gas Solid)

- PLOT 컬럼으로 Gas-Solid Adsorption/Desorption process에 의해서 분리되며, Hydrocarbon, Sulfur gases, Noble & Permanent gases와 low b.p의 solvent 분석에 적합.



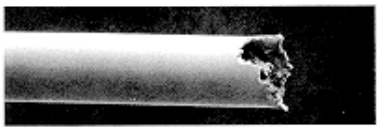
Capillary Column for High Resolution GC System

▣ Capillary Column 구성 : Tubing + Stationary Phase
- Tubing : fused silica or stainless steel
- Protective material : polyimide coating
- Stationary phase : polymer or porous particles

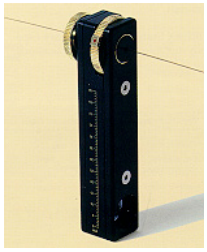
▣ Fused Silica
- High purity synthetic quartz
- 외부 : Polyimide coating
  Standard (max temp. : 360 ℃/ High temp. : 400 ℃)
- 내부 : Silylation process

▣ Stainless steel
- High temperature column

Carefully Cut the Column End !!!



Improperly Cut Column ***Properly Cut Column***



Column
(GSC : GLC)

- 이동상: 기체
- 고정상
  - 다공성 담체
- 분리 : 흡착과 탈착

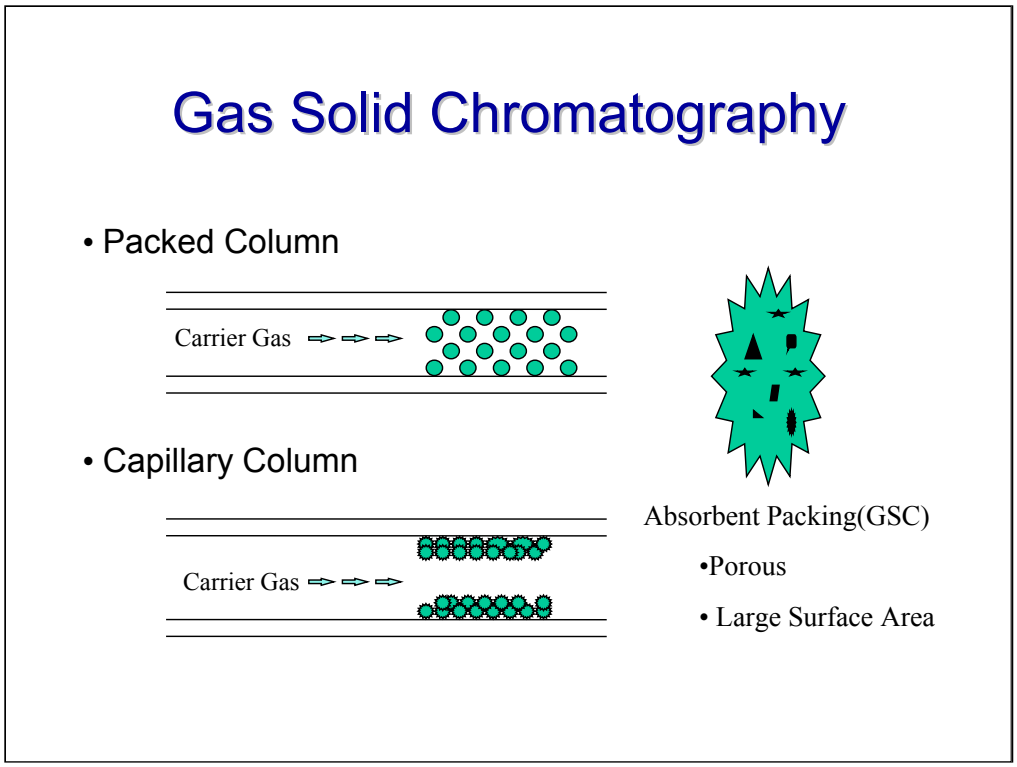
- 이동상 : 기체
- 고정상 : 액체
  - 고체지지체 + 액상
- 분리 : 분배

▣ GSC (Gas Solid Chromatography)

주로 실온에서 무기가스나 낮은 분자량의 탄화수소를 흡착에 의해 분리하는데 사용된다. 고정상의 다공성 담체로는 Charcoal, Silica gel, Synthetic zeolite, Molecular Sieve, Porous Polymer 등이 있다.

▣ GLC (Gas Liquid Chromatography)

고체 지지체에 액상의 충진제를 입혀놓은 구조로 고정상과 분석대상 물질의 분배에 의해 분리한다. 현재 사용중인 대다수의 컬럼상의 구조이다.



▣ 고정상의 종류

1. Activated Charcoal

 ; C_6까지의 Hydrocarbon, Light Gas, Permanent Gas 분석 시 사용한다.

2. Molecular Sieves

 ; 입체구조와 분자크기에 따라 물질을 분리하는데 극성이거나 극성화 할 수 있는 분자를 흡착시키며, 충전이 용이하다.

 ; H_2, O_2, N_2, CH_4, CO, C_2H_4 등을 분리한다.

 ; Molecular Sieve 5A, 13X

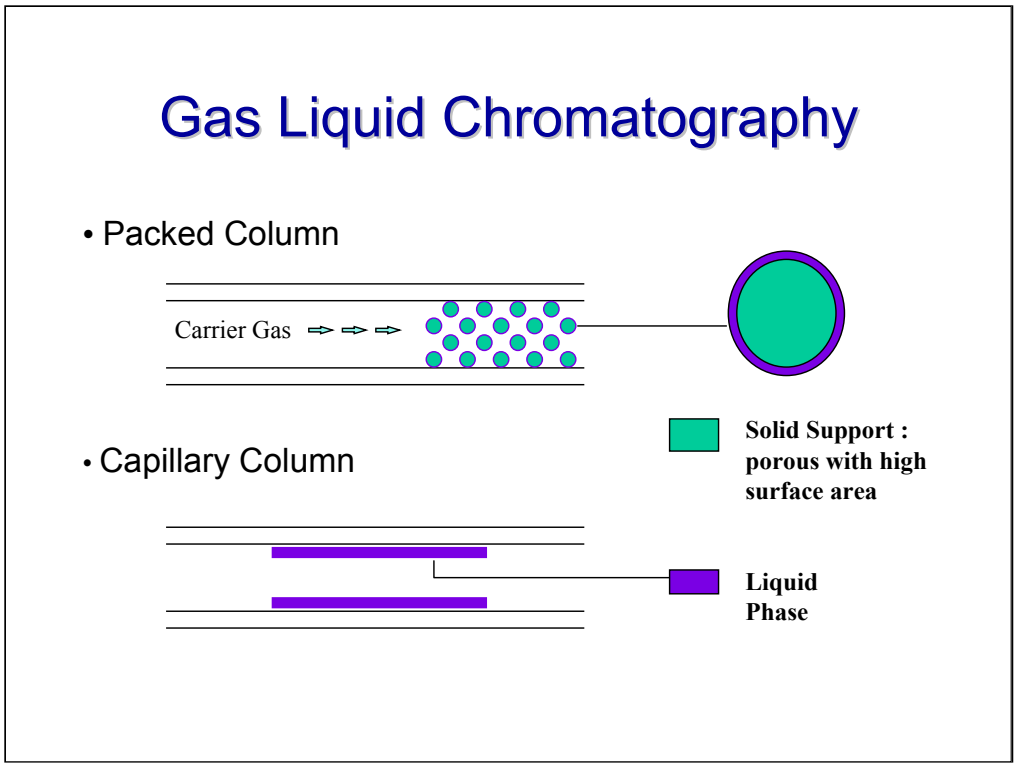
3. Porous Polymer

 ; 수용성 시료분석에 좋으며, 분자량 20 까지도 분리가 가능하다.

 ; Porapak, Chromosorb, Hayesep 등

4. Tenax

 ; Amines, Alcohols, Aldehydes, Ketones, Aromatic Compounds 분리



▣ Solid Support (고체 지지체)

얇은 막의 일정한 액체층을 지지해 주는 것으로서, 표면적이 넓고 균일하며 반응성이 없는 즉, 시료와의 화학적 작용이나 흡착작용을 하지 않는 비활성인 표면을 가진 것을 사용한다.

<고체 지지체의 종류>

- Chromosorb G : 극성 화합물 분리에 이용되며, 강도가 크고 견고하여 다루기가 용이하다. 표면적이 작고 밀도가 크므로 액상을 조금 입힐때 사용한다.

- Chromosorb P (Pore Size : 2 ㎛) : 분홍색으로 Chromosorb W 보다 견고하고 표면적이 큰 반면, 표면 흡착력이 강하여 극성 화합물에 대해서 강한 흡착을 나타내므로 Hydrocarbon 과 비극성 화합물 분석에 효과적이다.

- Chromosorb T : 물, Hydrazine, SO_2, Halogen 과 같이 극성이 크고 반응성이 강한 화합물의 분리에 사용한다. 분리효율이 좋지 않으므로 비활성 표면이 필요한 경우에만 사용한다.

- Chromosorb W (Pore Size : 9 ㎛) : 부서지기 쉽고 표면적이 적으나 표면 흡착성이 적어서 극성 화합물 분리에 사용한다. 희고 약간 알칼리성이므로 산성시료에는 부적합하다.

- Chromosorb A : 대량 분취를 위한 GC에 사용한다. Liquid Phase 를 충분히 함유할 수 있으며, 견고하여 다루기 쉬우나 표면 흡착력은 별로 크지 않다.

▣ Treated Solid Support

Chromosorb 형태의 고체지지체는 주성분이 산화규소이므로 표면에 Si-OH 기를 갖게 된다. 따라서 극성 시료분자와는 수소 결합때문에 Tailing 현상을 일으키므로 이를 방지 하기 위해 표면을 비활성 처리하여 사용한다.

▣ Liquid Phase (액상)

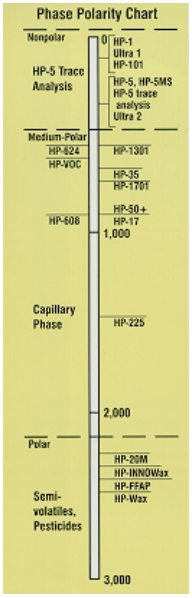
시료 성분을 녹일수 있는 용매이어야 하며, 시료성분에 대해 다른 분배계수를 가지고, 온도에 대해 안정성 및 컬럼 온도에서 용질과 화학적 반응이 없어야 한다. 효과적이고 정상적인 분리를 하기 위해서는 액상의 구조가 시료 성분들의 화학적 구조와 비슷해야 하며, OV-1(Polymethyl Siloxane), DC710(Polymethylphenyl Siloxane), Carbowax 20M(Polyethylene Glycol), DEG adipate(Diethylene Glycol Adipate)등이 가장 광범위하게 사용된다.

Capillary Column의 선택

- 시료의 종류
- 고정상의 종류
- 고정상의 필름두께
- 컬럼내경
- 컬럼길이

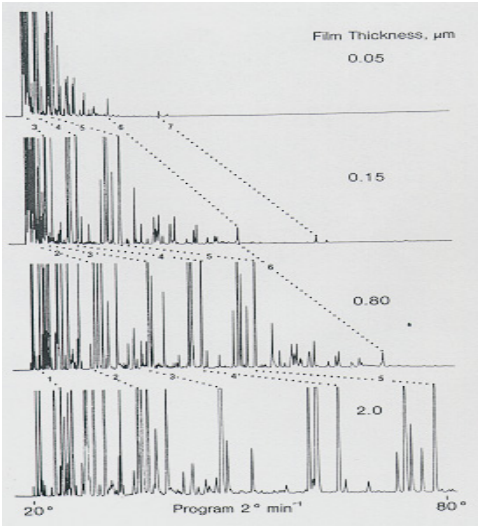
▣ 분리능을 높이는 일반적인 방법

- 시료의 종류와 고정상의 종류를 고려한다.
  : **분석물질과 유사한 화학적 성질을 갖는 고정상을 선택**
- Film 두께가 두꺼운 컬럼을 선택한다.
- 컬럼의 내경이 작은 것을 선택한다.
- 컬럼의 길이가 긴 것을 선택한다.



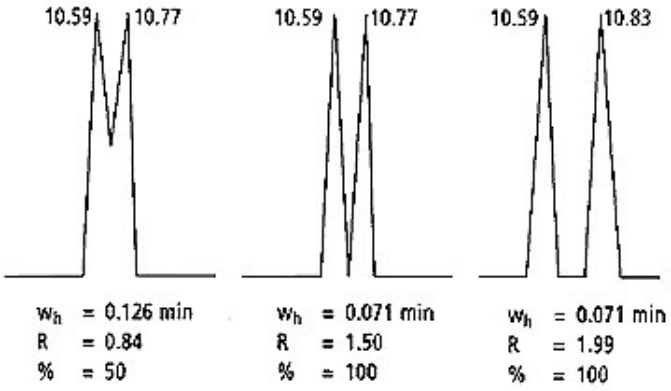
Column Selection Guide

Phase		J&W Capillaries
100% Methyl		
Packed:	OV-1, OV-101, SP-2100, DC-200, UC-W982, S 96, CP-Sil 5, SE-30	DB™-1, DB™-1ht
Capillary:	HP-1, HP-101, Ultra-1, SPB-1, CP-Sil 5CB, RSL-150, RSL-160, Rtx-1, BP-1, CB-1, OV-1, PE-1, 007-1(MS), SP-2100, SE-30	
5% Phenyl – 95% Methyl		
Packed:	OV-3, OV-73, Dexsil 300, Fluorolube, CP-Sil 8	DB™-5, DB™-5ms, DB™-5ht, DB™-5.625
Capillary:	HP-5, Ultra-2, SPB-5, CP-Sil 8CB, RSL-200, Rtx-5, BP-5, CB-5, OV-5, PE-5, 007-2(MPS-5), SE-52, SE-54, XTI-5, PTE-5, HP-5MS	
35% Phenyl – 65% Methyl		
Packed:	—	DB™-35
Capillary:	Rtx-35, SPB-35, AT-35, Sup-Herb	
50% Phenyl – 50% Methyl		
Packed:	OV-17, OV-11, OV-22, SP-2250, DC-710	DB™-17, DB™-17ht
Capillary:	HP-17, RSL-300, Rtx-50, PE-17, 007-17(MPS-50), SP-2250, HP-50+	
6% Cyanopropylphenyl – 94% Methyl		
Packed:	—	DB™-1301
Capillary:	Rtx-1301, CP-624	
14% Cyanopropylphenyl – 86% Methyl		
Packed::	OV-1701	DB™-1701
Capillary:	SPB-7, CP-Sil 19CB, Rtx-1701, BP-10, CB-1701, OV-1701, PE-1701, 007-1701	



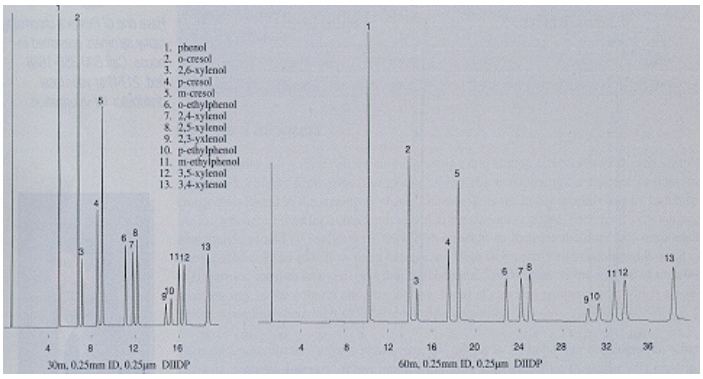
Chromatograms of gasoline on capillary column with varying on film thickness

Resolution Example



w_h	= 0.126 min	w_h	= 0.071 min	w_h	= 0.071 min
R	= 0.84	R	= 1.50	R	= 1.99
%	= 50	%	= 100	%	= 100

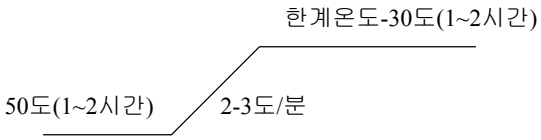
30-meter *60-meter*



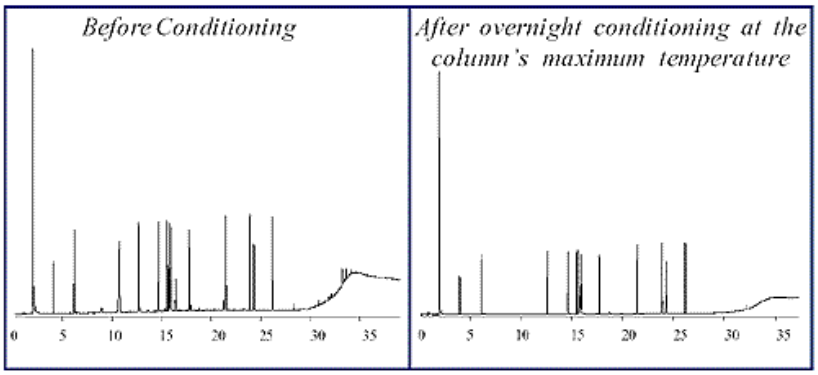
Longer columns provide better resolution

Column Conditioning

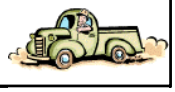
- Thermal Conditioning
  - Column을 연결
    : detector 부분은 연결하지 않음.
  - 적당한 Carrier Flow를 흘려준다.
  - 적당한 온도로 conditioning (10 – 12 시간)



Column Conditioning



Column conditioning is essential like idling for car!



Detector

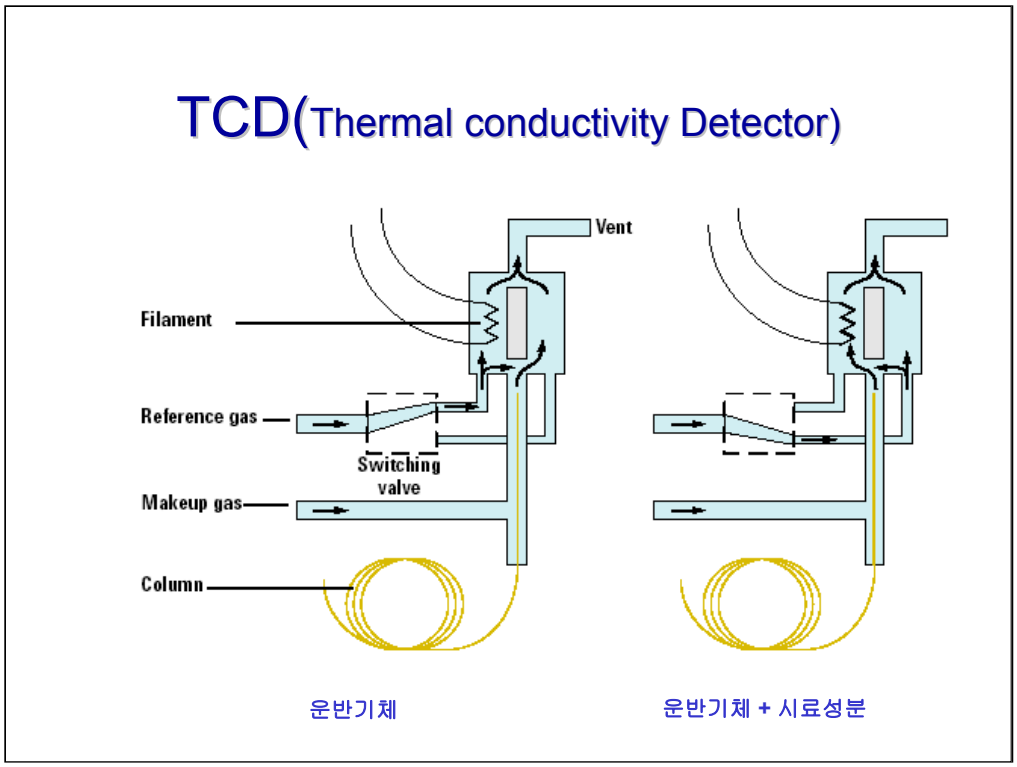
Detector

❖ Detector의 종류

- TCD: Thermal Conductivity Detector
- FID : Flame Ionization Detector
- ECD: Electron Capture Detector
- NPD: Nitrogen Phosphorous Detector
- FPD: Flame Photometric Detector
- MSD: Mass Selective Detector

▣ 검출기 (Detector)

컬럼으로부터 분리된 단일 화합물을 검출하여 전기적인 신호로 변화시키는 부분.



▣ TCD (Thermal Conductivity Detector) : 열전도도 검출기

- **원리** : 이동상 Gas 와 시료의 열전도도 차이를 측정한다.
- **구조** : 단일 필라멘트

  Cell Volume : 3.5 ㎕

- Sensitivity : 주로 사용되는 검출기중 가장 낮다.
- Selectivity : 모든 화합물 검출이 가능한 일반적인 (Universal) 검출기
- 시료가 파괴되지 않는 비파괴성 검출기이다.
- 운반기체

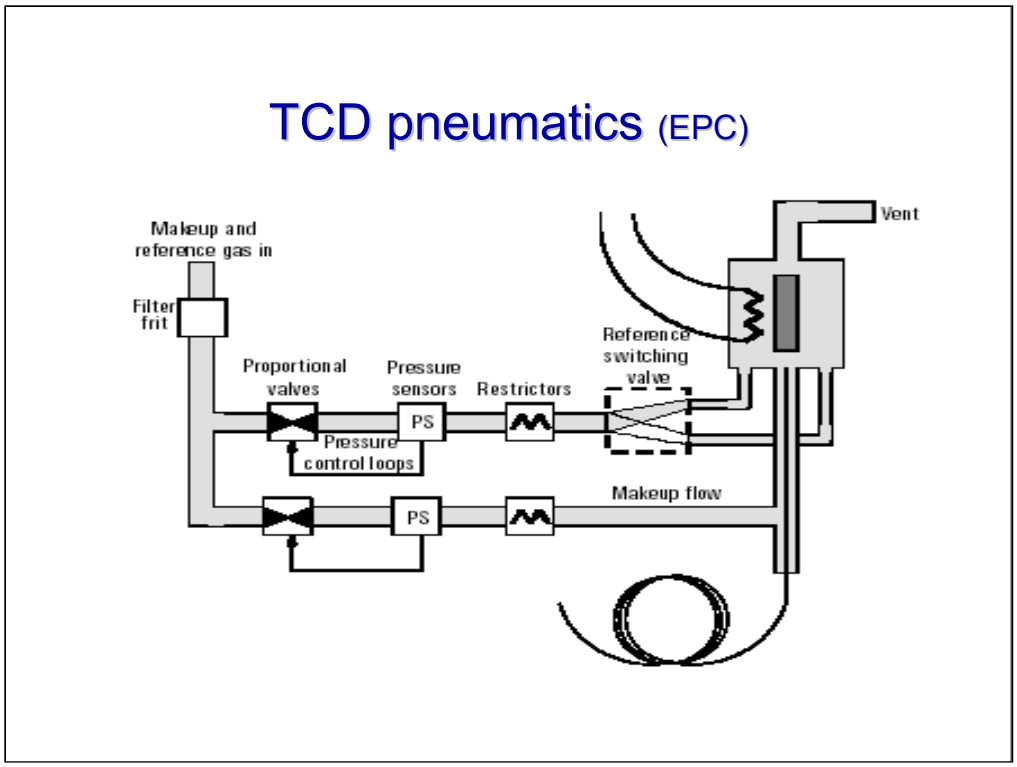
  ; He : 큰 열전도도와 불활성을 지녀 가장 일반적으로 사용하는 gas

  ; H_2 : 감도는 높으나 사용상 주의를 요한다.

  ; N_2 : H_2 분석시 사용한다.

▣ TCD 사용방법

- 검출기가 켜진 상태에서 이동상 가스의 공급이 중단되면 필라멘트가 영구히 손상된다. 때문에 검출기를 켜기 전, 항상 Ref. 및 이동상 가스의 공급여부를 확인한다.
- 필라멘트가 산소에 노출시 산화되므로 주의한다.
- 산이나 할로겐 화합물과 같은 활성물질도 필라멘트를 손상시킨다.
- 온도가 낮아 야기되는 시료의 농축은 검출기 Cell을 오염시킨다.
- 오염원들은 Thermal Conditioning으로 제거한다.

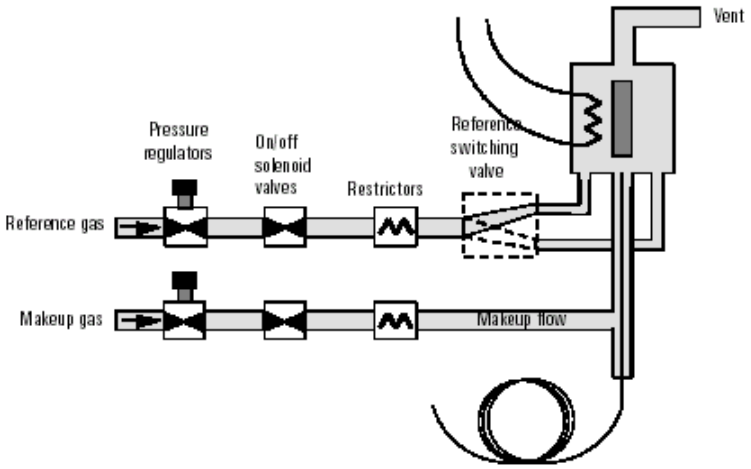


▣ 각 라인은 압력센서와 restrictor로 조절되는 proportional valve가 있어 **전자적**으로 flow가 조절된다.

▣ 유량설정방법

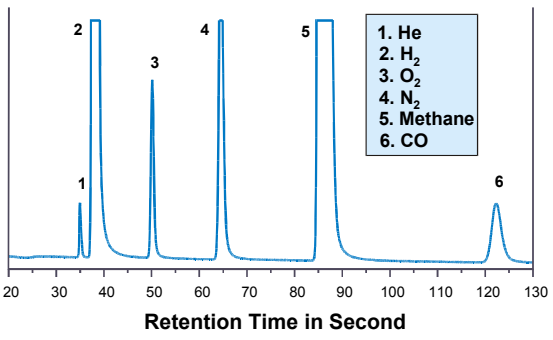
- Reference gas : 15 – 60 ㎖/min (20 ㎖/min)
- Make-up : 5 – 15 ㎖/min (10 ㎖/min)

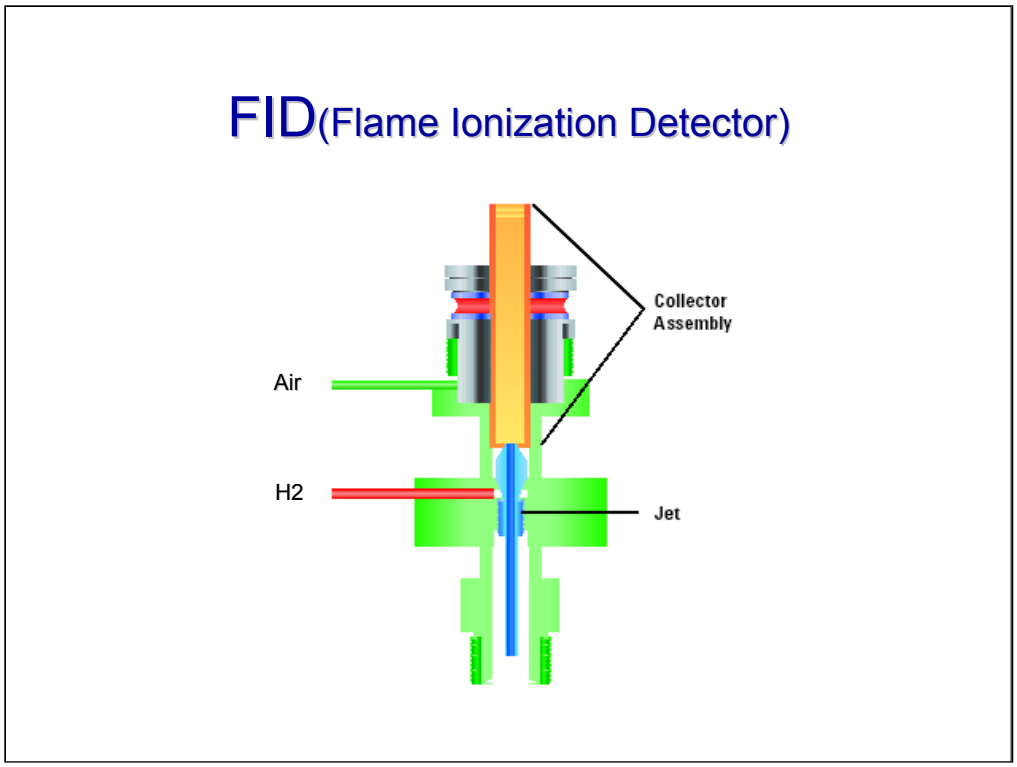
TCD pneumatics (Non-EPC)



응용 분야 (Application) – TCD

- Noble/Permanent Gases
  - ✓ Ne, Ar, O_2, N_2, CO
- 정유 및 석유화학 공정
  - ✓ 천연가스 분석
  - ✓ 정제가스 분석





▣ FID (Flame Ionization Detector) : 불꽃이온화 검출기

- **원리** : H_2/Air에 의해 형성된 불꽃에서 시료가 연소되면 전하를 띤 이온이 형성되며, 이온의 농도에 비례하여 전류 흐름이 변화 된다.

- **구조** : Jet (컬럼의 종류에 따라 사용되는 Jet의 크기가 구분), H_2 및 Air Inlet, FID Collector Assembly

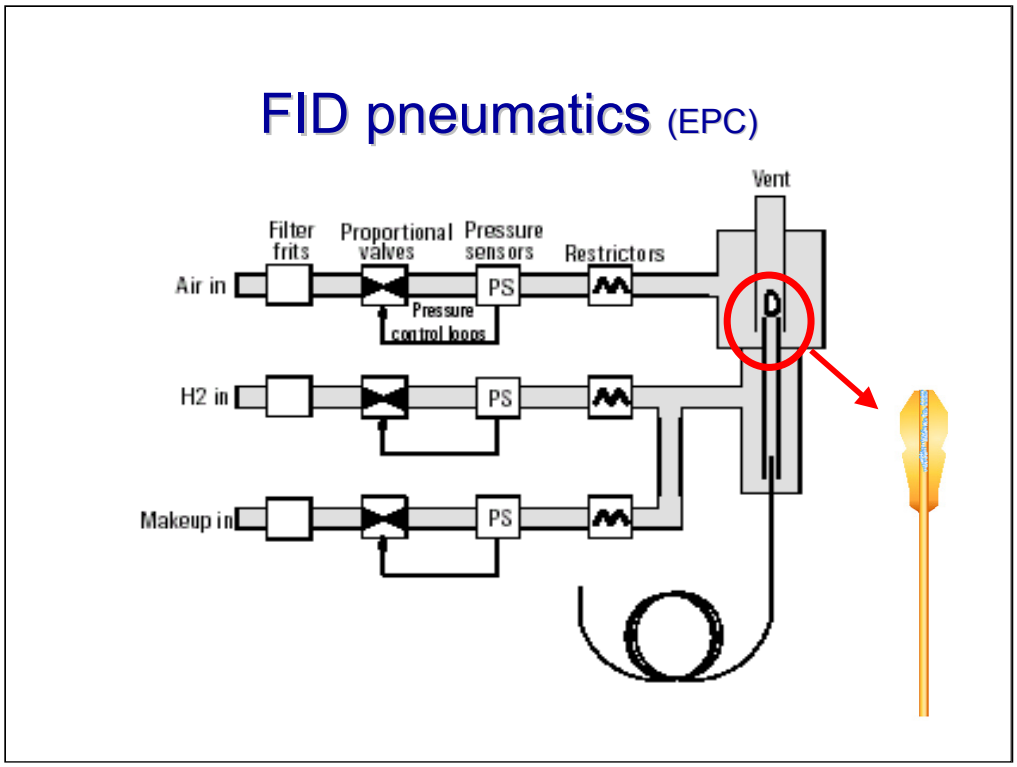
  ; Packed Column 용 Jet : 0.018 inch I.D (Agilent P/N : 18710-20119)

  ; Capillary Column 용 Jet : 0.011 inch I.D (Agilent P/N : 19244-80560)

- **Sensitivity** : 대부분의 화합물에 대해 TCD의 약 10^3배 정도 감도가 높다.

- **Selectivity** : H_2/Air에 의한 불꽃에서 태워져 전하를 띤 이온을 생성하는 화합물만 검출할 수 있는 선택적인 검출기

- FID에서 검출되지 않는 성분들 : Rare Gas (H_2, Ar), N_2, NO_2, CO, CCl_4, CO_2, CS_2, O_2, H_2O, NH_3...



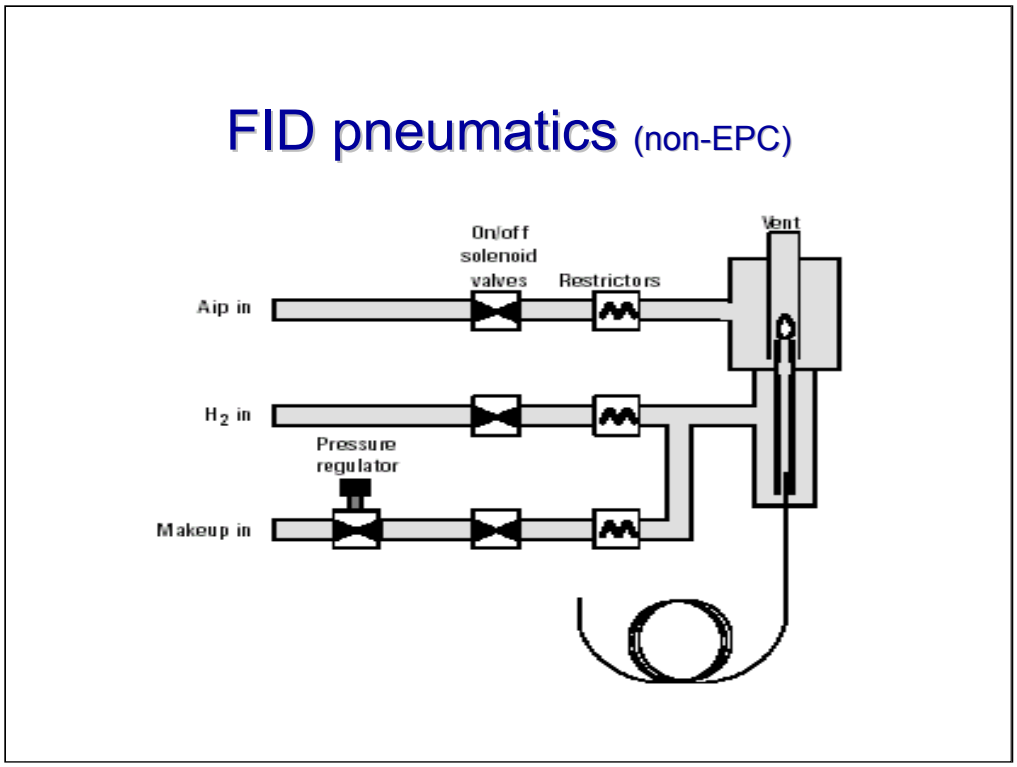
▣ 유량 설정방법

수소의 유량은 점화 및 검출기의 감도에 영향을 주는 매우 민감한 요소이지만 공기의 유량은 수소의 유량보다 민감도가 덜하므로 충분한 양이면 된다. 이동상 가스의 유량이 많으면 점화가 제대로 되지 않는 경우가 있는데 이때는 수소의 유량을 조금 증가시킨다. 일반적으로 점화시 사용할 수 있는 수소 및 공기의 유량은 다음과 같으며 불꽃이 계속 유지되기 위해서 수소와 공기의 비율은 8 – 12% (주로 10% 정도)를 유지하는 것이 중요하다.

- H_2 flow : 35 –40㎖/min (40 ㎖/min)
- Air flow : 350 – 400 ㎖/min (450 ㎖/min)
- Make-up gas : Capillary column 을 통과한 flow 만으로는 검출기의 용적을 다 채울 수 없어서, 비어있는 검출기의 용적을 채워주는 역할을 하는 것으로 유량은 대략 15 – 25 ㎖/min으로 설정한다.

▣ FID 사용 방법

- 검출기 온도 150℃ 이상에서 불꽃이 점화됨
- FID 점화되지 않을때 Check 사항
  ① H_2 & Air의 유량과 비율
  ② Jet의 파손 또는 막힘 (H_2 Flow)
  ③ Ignitor 손상
  ④ Detector Contamination (Collector, Jet)
- 컬럼에서 유출되는 실리카나 유도체화 시약 등은 검출기에 적체 되어 감도를 감소시킨다.



▣ Packed Column 의 외경에 따른 운반기체의 유속

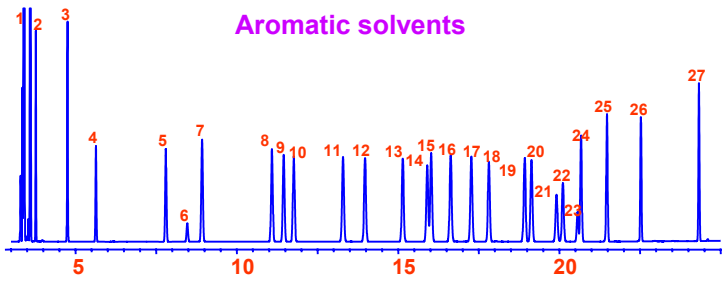
- 1/8 inch Column (Stainless Steel Column) : 30 ㎖/min
- 1/8 inch Column (Glass Column) : 50 - 60 ㎖/min

▣ Packed column의 경우는 별도의 Make-up gas를 사용하지 않는다.

응용 분야 (Applications) - FID

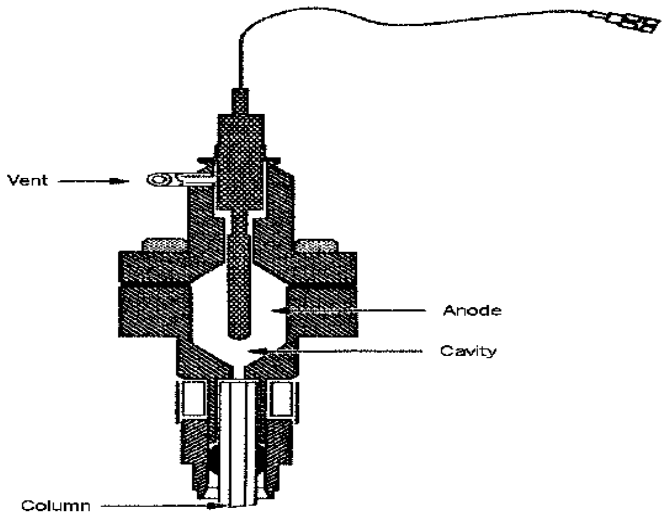
- 정유 및 석유화학 분석 **(Hydrocarbon Process)**
  - ✓ **Gasoline, Kerosene , SIMDIS**
  - ✓ **Impurity in Solvents**
- 화학 **(Chemical/Industrial)**
  - ✓ **Aromatics**
  - ✓ **Alcohol**
- 식품 및 향 분석
  - ✓ **Fatty Acid Methyl Esters (FAME)**
  - ✓ **Wine, Fragrance**
- 환경
  - ✓ **Polyunclear Aromatic Hydrocarbons (PAH)**

FID 분석 크로마토그램 예시 :



1 heptane	8 ethylbenzene	15 m-ethyltoluene	22 diethylbenzene isomer
2 cyclohexane	9 p-xylene	16 t-butylbenzene*	23 diethylbenzene isomer
3 nonane	10 m-xylene	17 s-butylbenzene	24 n-butylbenzene
4 benzene	11 cumene	18 styrene	25 a-methylstyrene
5 toluene	12 o-xylene	19 tridecane	26 phenylacetylene
6 1,4-dioxane	13 propylbenzene	20 psuedocumene	27 durene
7 undecane	14 p-ethyltoluene	21 cyclohexanone	

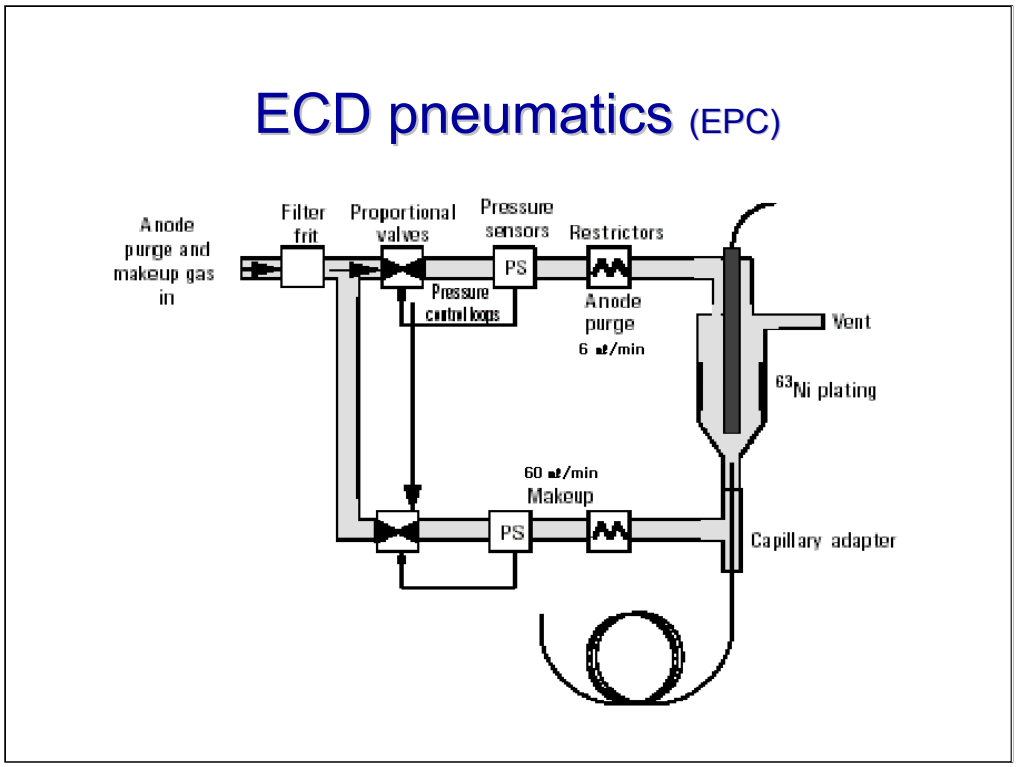
ECD(Electron Capture Detector)



▣ ECD (Electron Capture Detector) : 전자 포획 검출기

- 원리
  - 방사선 동위원소 (63 Ni)가 붕괴되어 β 입자 생성 (High Energy)
  - β 입자 + 이동상 Gas → Electron
  - $CX + e^- \rightarrow CX^- + Energy$
  - 전자포착 화합물(할로겐원소를 포함한 유기물)에 의하여 감소된 전자의 흐름을 측정

- Sensitivity : 가장 민감한 검출기로서 1 pg의 적은 양까지 검출이 가능하다.
- Selectivity : Halogen 원소 (F, Cl, Br, I)를 가진 화합물에 대해 선택성을 가지고 있기 때문에 유기 염소계 농약분석에 주로 이용된다.
- 최적조건에서 ECD 분석을 하기 위해서는 이동상 가스 및 Purge 가스는 매우 깨끗하고 건조해야 한다. (순도 99.9995 % 이상)



▣ Anode gas purge는 검출기의 윗부분을 씻어주므로써 검출기의 오염을 최소화 한다.

▣ ECD System이 오염되는 경우 (Signal Value > 100)

- **원인**

① 운반기체 정화장치 또는 가스 실린더의 오염

② 컬럼 Conditioning이 불충분한 경우

③ 검출기의 오염

④ 컬럼, 주입구 부분의 오염과 Septum Bleed

⑤ Leak

⑥ Anode Insulation Leakage

- **현상** : 검출기의 Dynamic range를 잃어버리고, Output Signal에 Noise가 심함

- Thermal Conditioning을 여러 시간동안 실시한다. (Detector temp. : 300 – 350 ℃)

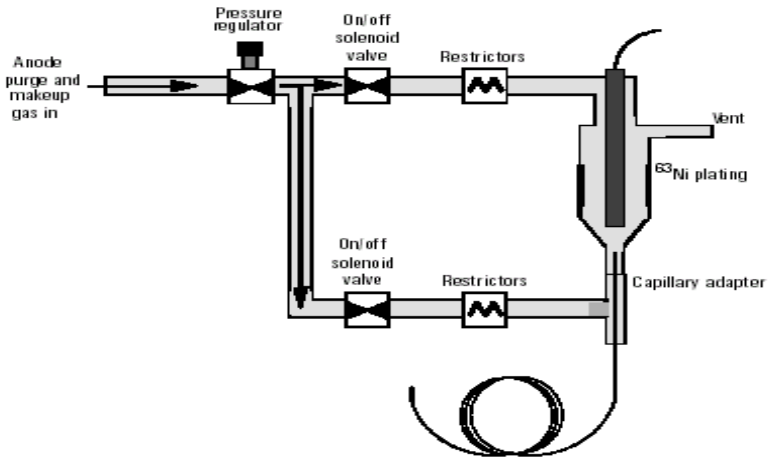
▣ ECD 사용시 주의사항

- 고순도용 운반기체를 사용한다. (만약 수분이나 O_2등의 오염물이 함유되어 있는 경우에는 감도나 직선성 범위를 잃는 경우가 있다.)

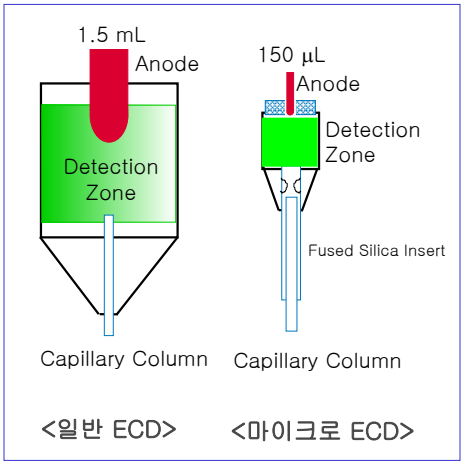
- 반드시 분석하기 전 컬럼 Conditioning 을 충분히 하고 사용한다.

- 가스 실린더에서 GC 본체로 연결하는 Tubing 사이에 반드시 Conditioning 된 Moisture Trap 과 Oxygen Trap을 장착한다.

ECD pneumatics (non-EPC)



마이크로 전자 포획 검출기 (μ-ECD)

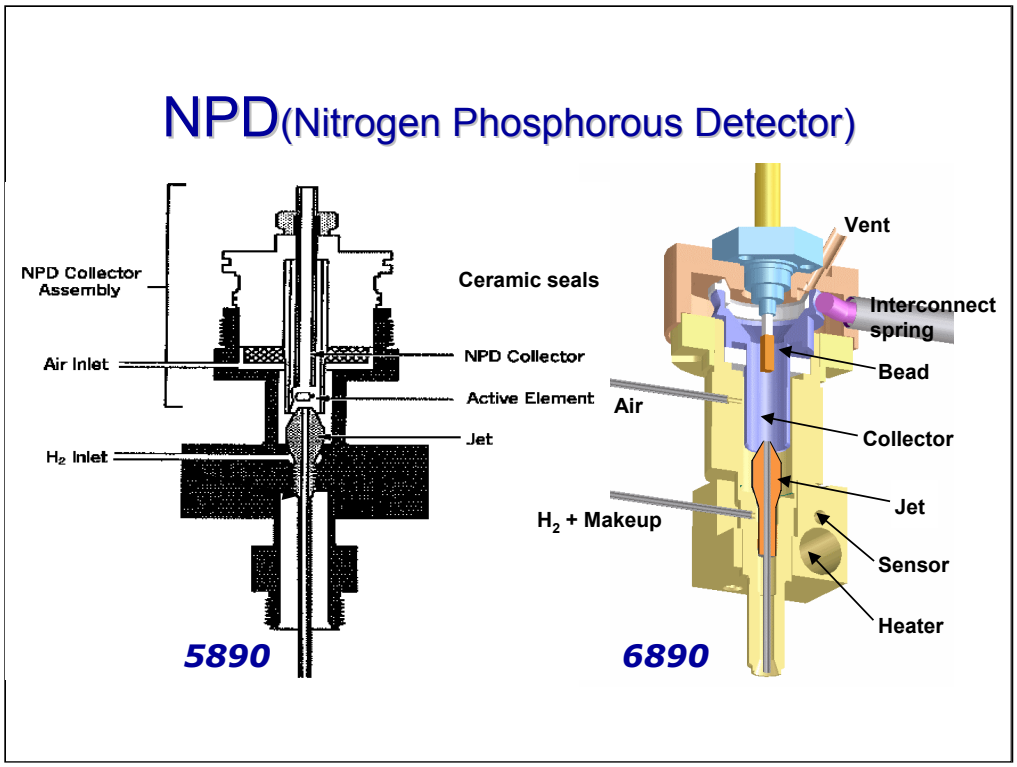


Micro-ECD의 특징

- **1/10 크기** : 캐필러리 컬럼을 이용한 분석에 보다 적합하도록 cell 크기를 10배 줄였음
- **숨겨진 Anode** : 전류를 측정하는 anode가 cell 밖으로 숨겨져 있어 시료에 의한 오염 확률이 적음
- **Capillary column insert** : 비활성 시료경로 및 균일한 혼합으로 검출 효율 향상
- **Linearity algorithm** : 검출 감응의 직선성범위 향상

응용 분야 (Application) - ECD

- 환경 시료
  - ✓ 유기 염소계 농약
  - ✓ **PCBs**
  - ✓ **Phthalates**
  - ✓ **휘발성 할로겐 화합물**
- 식품 및 향 분석
  - ✓ **잔류 용매 (Trace residual solvent)**
  - ✓ **유도체화 화합물**



▣ NPD (Nitrogen Phosphorous Detector) : 질소인 검출기

- **원리** : Thermoionic Detector 또는 Alkali Flame Detector라고도 불리우는 NPD는 Active Element (Rubidium Salt로 Coating 되어 있는 Alumina Cylinder)가 전기적(NPD Bead Power)으로 가열됨으로써 H_2 와 Air에 의하여 불꽃을 형성한다. 불꽃은 FID 보다 약하여 n-Hydrocarbon 이온화를 최소하였으며, 유기화합물 중에서 특히 N,P 를 함유하고 있는 화합물을 선택적으로 이온화시켜 이때 변화하는 전류가 측정되어 진다.

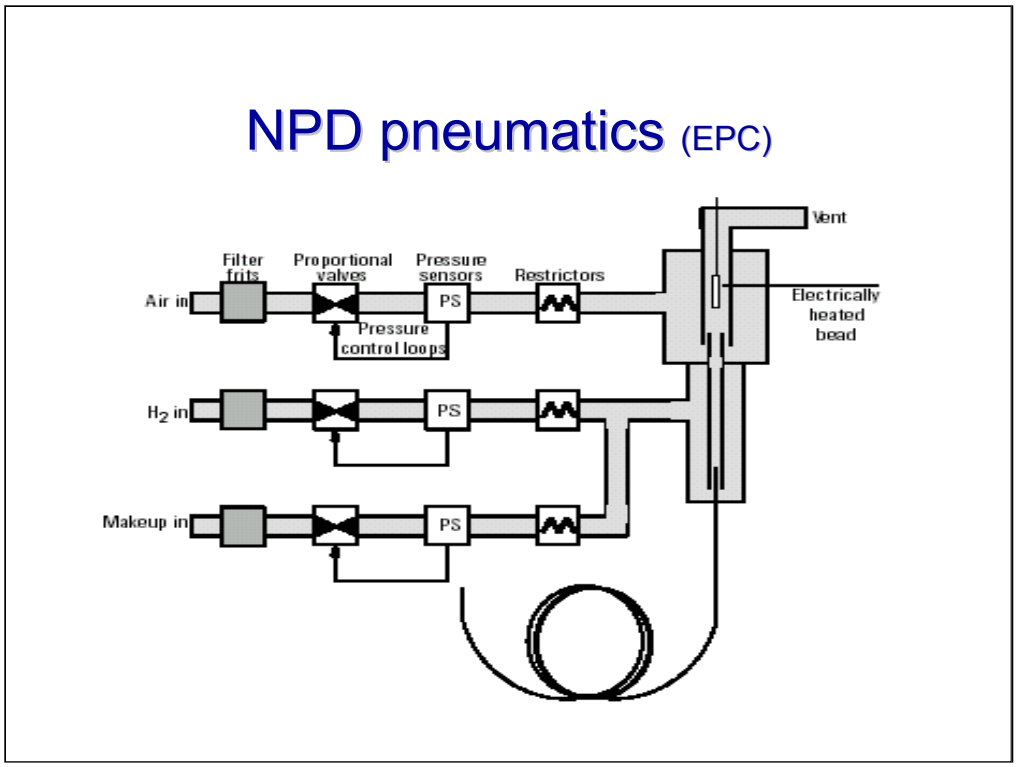
- **구조** : FID와 유사하게 Collector 와 Jet를 가지고 있다.

- Sensitivity

  ; N을 함유하고 있는 유기화합물 : 0.4 – 10 pg

  ; P를 함유하고 있는 유기화합물 : 0.1 – 1 pg

- Selectivity : 질소와 인을 포함한 성분만 선택적으로 이온화 하며 유기인계 농약류 분석에 많이 응용한다.



▣ NPD 사용방법

- Detector Gas

; H2 flow : 3 ㎖/min (Max. flow : 5 ㎖/min)

; Air flow : 60 ㎖/min

- 설정온도 : 250℃ 이상

- Adjust offset : 30-60 pA

- Alkali salt 수명연장, 감도 향상, EPC Module 오염 방지키 위하여 반드시 Gas Purification System 장착

▣ NPD의 Active Element를 전기적으로 가열해 주는 장치

- Electrical Power (or Mechanical Counter, NPD Bead Power)

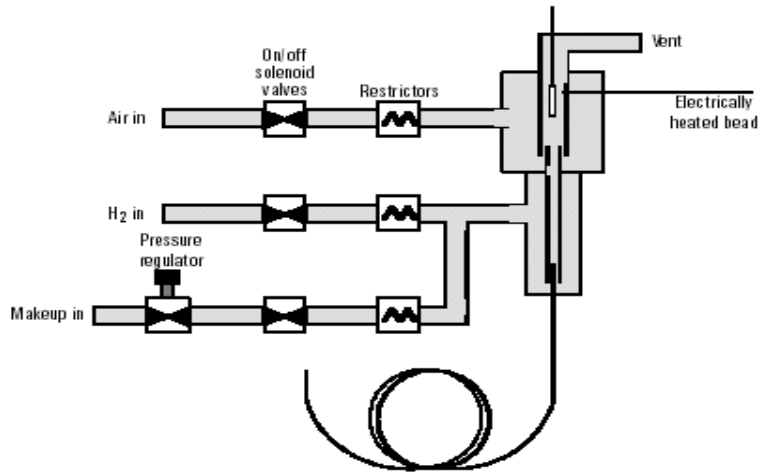
▣ NPD Bead Power

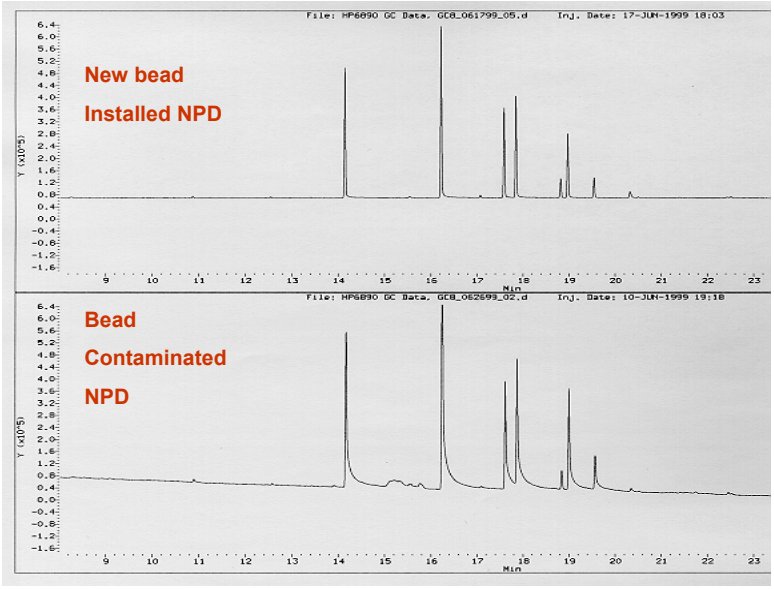
- Agilent 5890 GC Operation Power Range : 400 – 900
- Agilent 6890 GC Operation Bead Voltage Range : 0 – 4.095

▣ Alkali salt(Bead)의 수명을 연장하려면 ?

- 분리가능한 한도내에서, Adjust offset 낮게 설정
- 시료 정제 후 사용
- 장기간 사용 중단시 검출기의 위•아래를 Capping
- 검출기에 수분 존재시에는 Thermal Cleaning 한다.

NPD pneumatics (non-EPC)





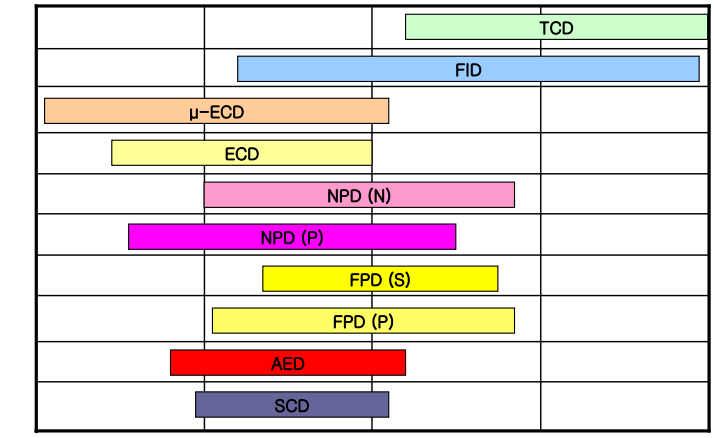
여러가지 Detector의 특징

	Type	검출 화합물	Sensitivity Range	직선 범위	운반기체
FID	S	H_2/Air 불꽃에서 이온화 되는 유기화합물	10 – 100 pg 10 ppb – 99%	10(*7)	He or N_2 Make up (H_2, Air)
TCD	U	운반기체와 열전도도 차이가 있는 유기화합물	5 – 100 ng 10 ppm – 100%	10(*6)	He (H_2 분석시 N_2)
μ-ECD	S	전자포획원자를 포함한 유기화합물	0.008 – 4000 pg 8 ppt – 1%	10(*4)	N_2
NPD	S	N, P 포함 유기화합물	0.1 – 10 pg 10 ppb – 100 ppm	10(*4)	He Make up (H_2, Air)
FPD (394 nm)	S*	S 포함 유기화합물	10 – 100 pg 10 ppb – 100 ppm	10(*3)	He or N_2 Make up (H_2, Air)
FPD (526 nm)	S*	P 포함 유기화합물	1– 10 pg 1 ppb – 0.1%	10(*3)	He or N_2 Make up (H_2, Air)
AED	U	거의 모든 유기화합물 (원소별 검출)	0.1 – 20 pg/sec (검출원소별에 따라)	10(*4)	He or N_2 Reagent gases

▣ Detector의 특성

- **감응 (Response)** : 시료에 의해 생겨나는 신호
- **감도 (Sensitivity)** : 시료의 양과 감응 데이터를 plot 하여 나타나는 직선 기울기
- **선택성 (Selectivity)** : 검출기가 응답할 수 있는 화합물의 범주
  ; Universal : 컬럼으로부터 분리되어 나오는 거의 모든화합물을 검출
  ; Selective : 특정원소, 화합물의 구조 및 반응그룹등에 의해 검출
- **직선성 범위 (Linera Range)** : 시료의 무게(농도) vs 감응이 직선을 이루는 범위
- 검출기가 정량적으로 반응하지 않는 원인
  ; 검출기가 작동되는 물리적인 원리가 본래 비직선성임
  ; 시료의 농도가 너무 커서 검출기가 포화된 경우
- **감응인자 (Response Factor)**
  ; 시료무게당 피크의 면적
  ; 모든 농도 범위에서 일정값이 되지는 않는다.

검출기별 감도 비교



10^{-15}	10^{-12}	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3} grams
fg	pg	ng	μg	mg
1 ppt	1 ppb	1 ppm	0.1%	100%