

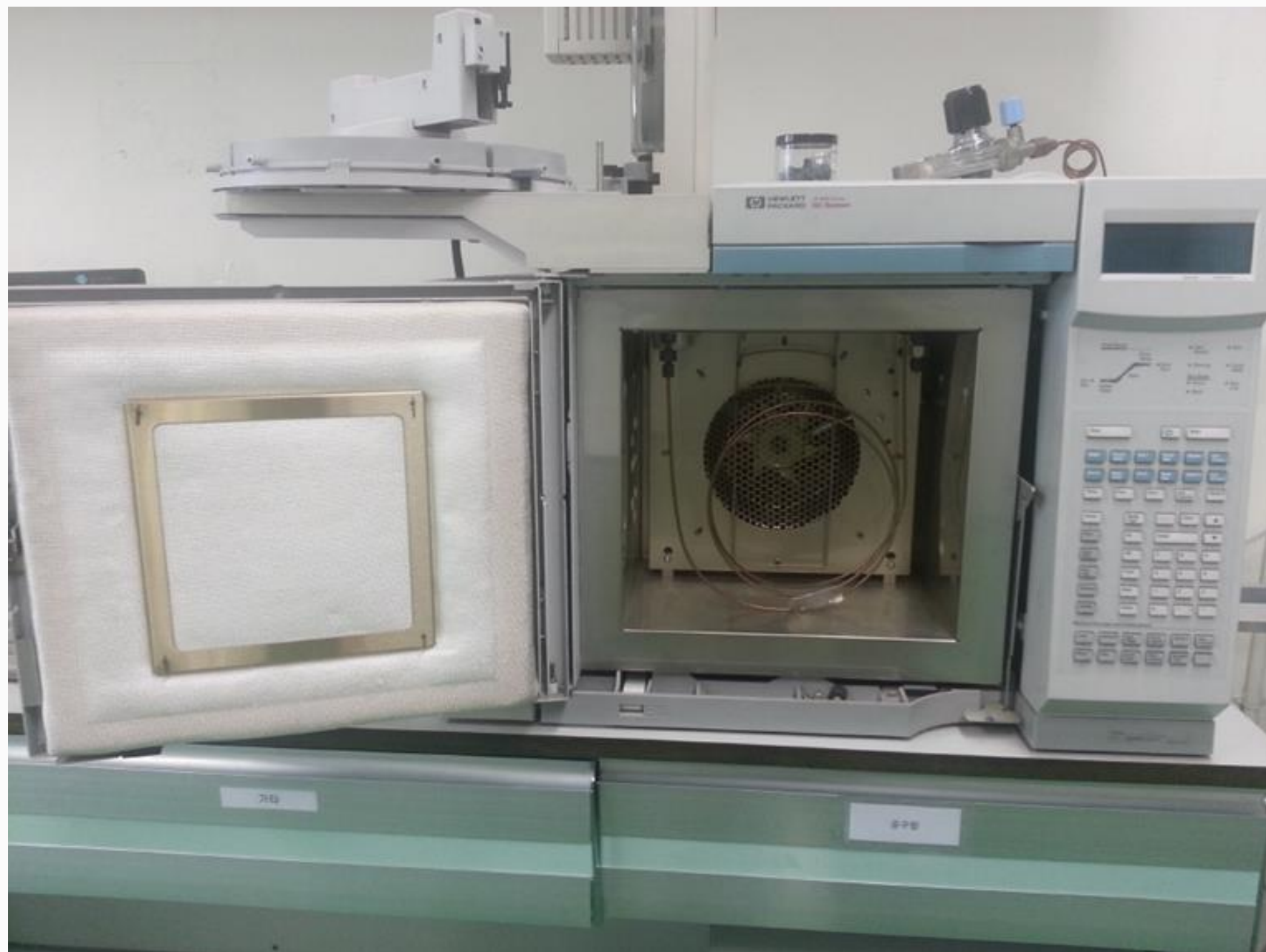


기타

공구함







GC vs. LC

Mobile phase

Gas

Liquid

Sample state

Gas

Liquid

Stationary phase

Solid/Liquid

Solid/Liquid

분자량 < 500
시료 휘발성
열에 대한 안정성

분자량 상한성 없음
시료의 용해성

Elution

Many types of competitive attractions can be used.

Example

In GLC it is vapor pressure vs. solute solubility in the stationary phase.

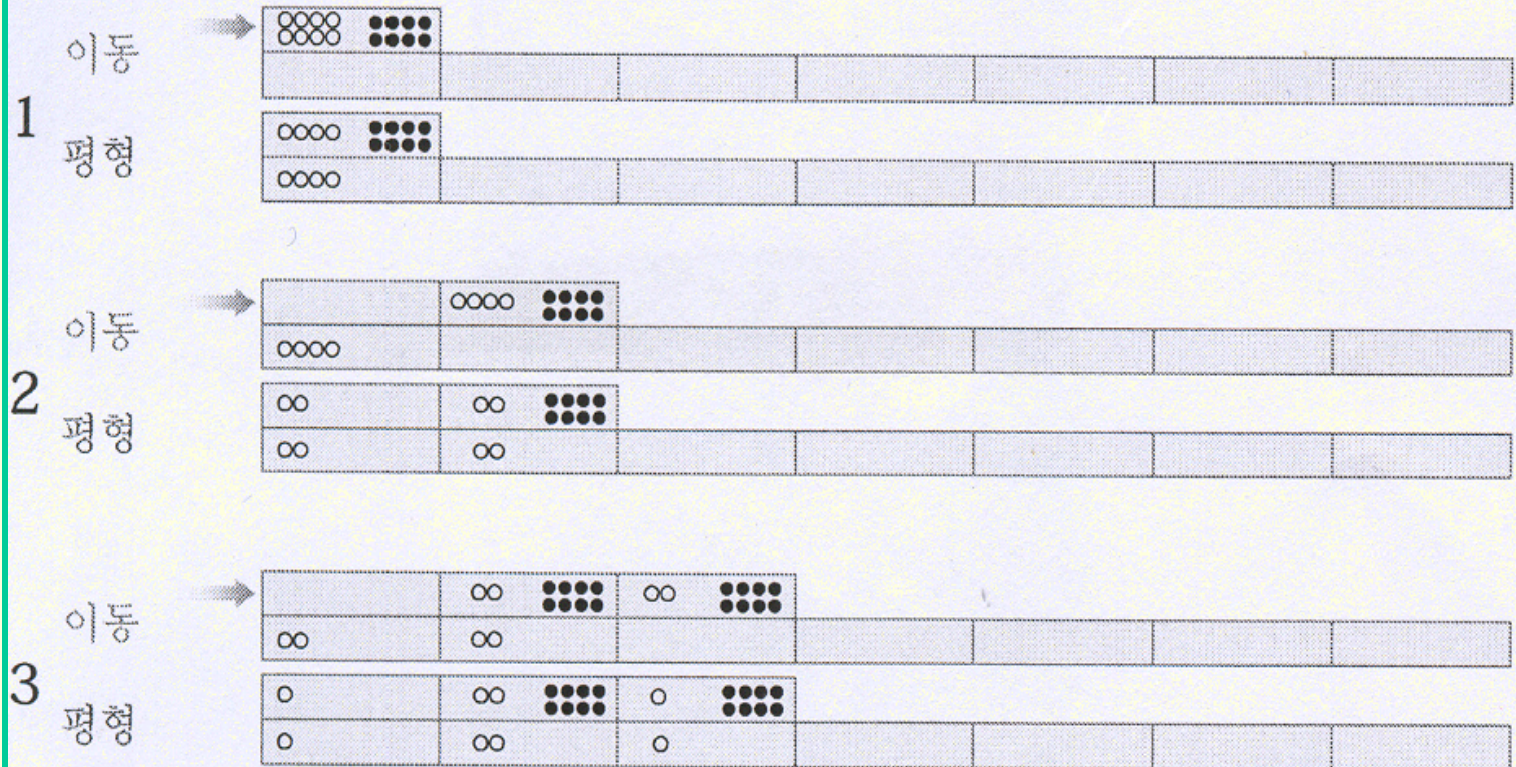


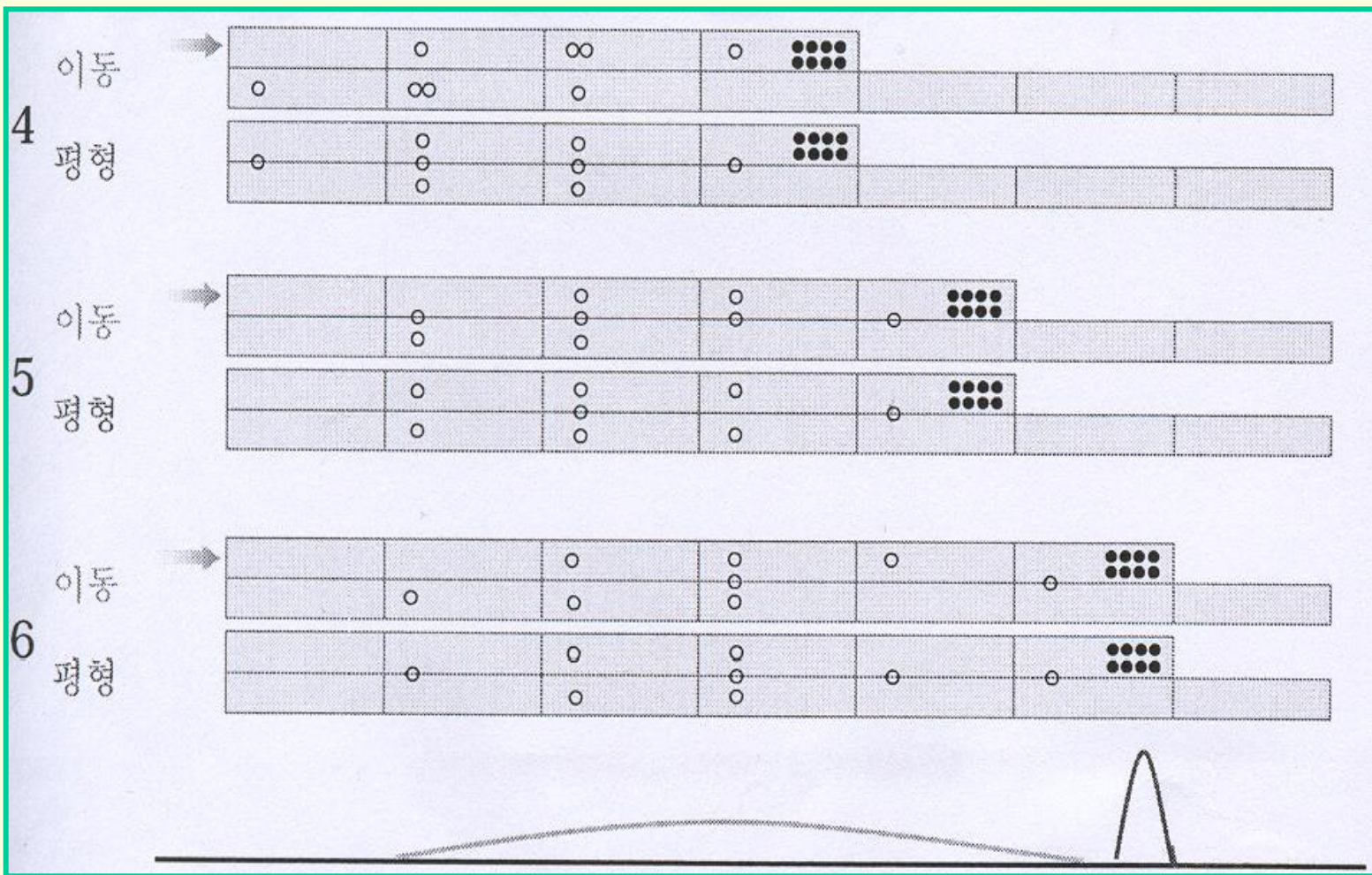
✓ Elution (용리법) :

- 각 성분을 분석하는데, 가장 유용함
- Stationery phase가 이미 mobile phase로 포화
- 시료를 소량 주입하고, mobile phase를 흘려줌
- LC: 시료가 정지상과 이동상에 대해서
- GC: 정지상에 대해서만 interaction을 통해서

일정한 분배계수 (partition coefficient) 또는 분포계수 (distribution coefficient)를 갖게 되어 상호분리 가능

- 분배계수 : 1
- 분배계수 : 0





Gas Chromatography

- 시료를 증발 → 컬럼에 주입 → 비활성 기체 이동상으로 용리
- 이동상은 이동시키는 역할
- GSC와 GLC (GLC가 일반적으로 많이 이용됨)

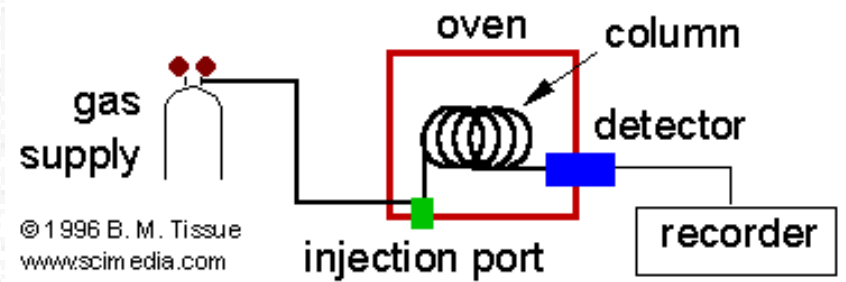
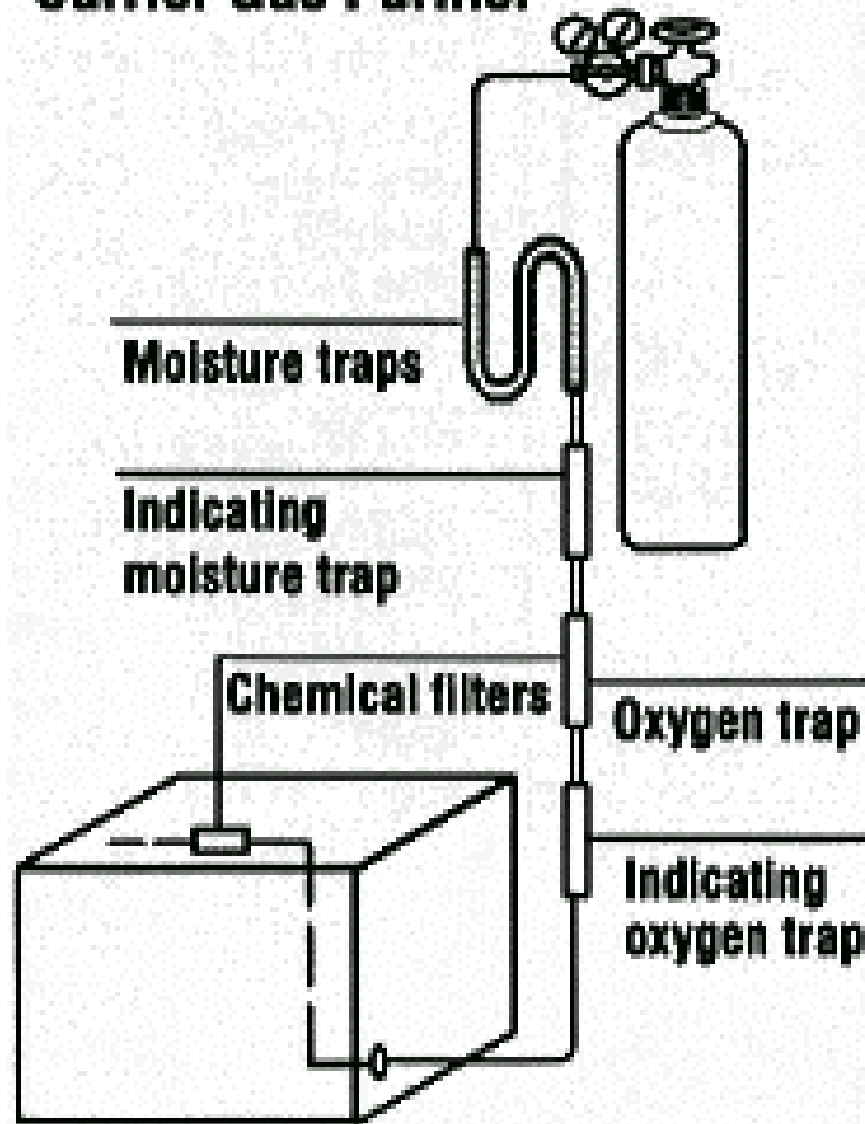
기기 구성

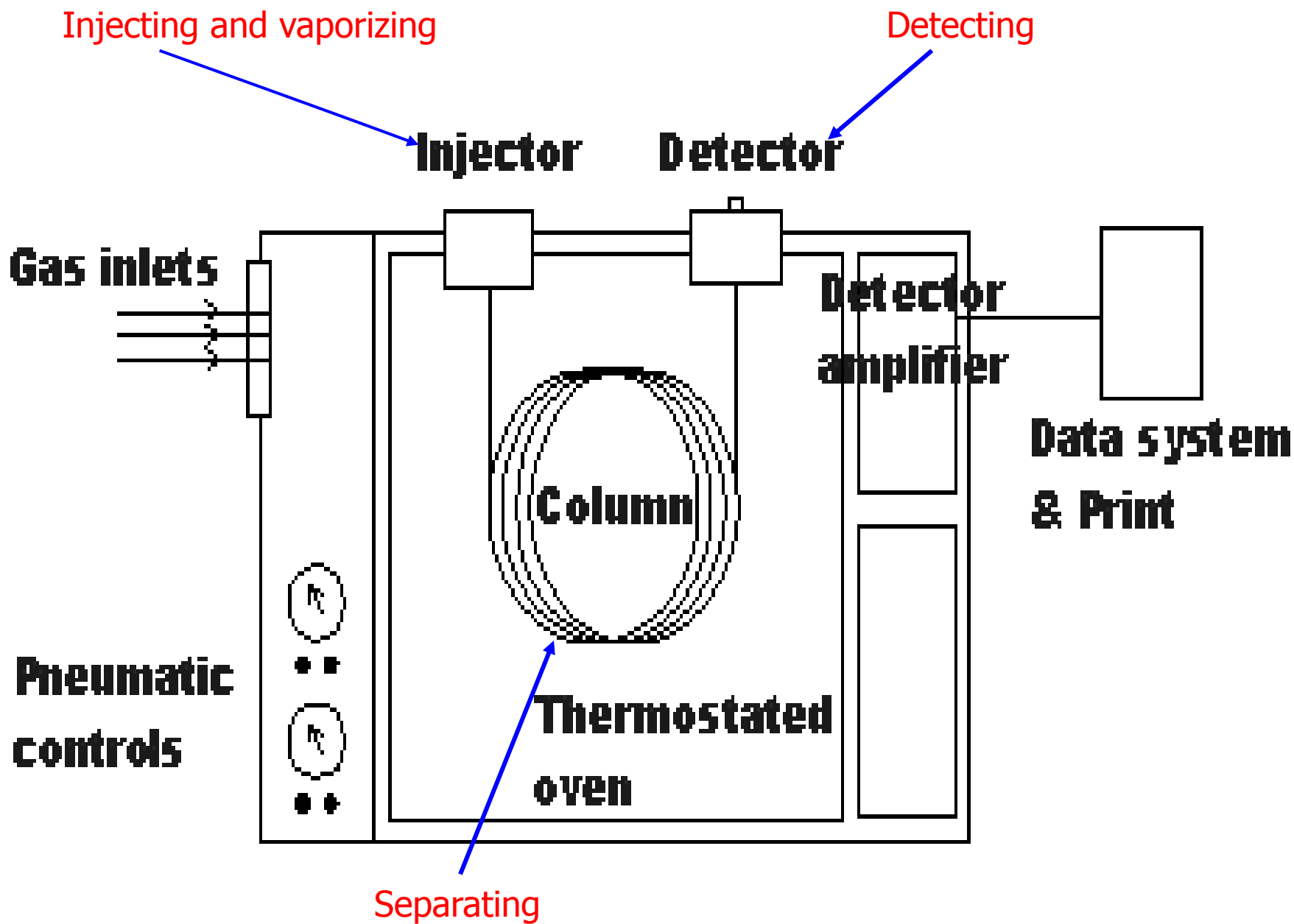
- 압력 조정기와 유량계를 부착한 운반 기체의 고압 실린더
- 시료 주입 장치 (injector)
- 분리 칼럼 (column)
- 컬럼을 통해 분리된 성분을 검출하는 detector
- 검출기에서 검출한 신호를 전환시키고 기록할 수 있는 전위계와 기록기
- 컬럼, 시료 주입기 및 검출기의 각 부분의 온도를 조정할 수 있는 항온 장치 (oven)

원리

- GLC (기체-액체 ...): 기체 혼합시료가 컬럼 내부의 정지상 (**비활성인 고체지지체에 흡착시킨 액체**) 과의 분배하면서 기체 이동상에 의해 이동.
- GSC (기체-고체 ...): 기체 혼합시료가 컬럼 내부의 정지상(흡착성 고체)에 **물리적 흡착 평형**에 의하여 분리 ➔ 문제점
- $t_r = f(\text{온도, 운반기체 속도, 정지상, } K..)$

Carrier Gas Purifier





운반기체 (carrier gas)

- 시료분자나 정지상에 비활성, 높은 순도, 건조
- 컬럼내에서 시료분자의 확산을 최소한으로 줄일 수 있어야 함
- 사용되는 detector에 적합
- 종류: H_2 , N_2 , He, Air
- 고압기체 실린더가 운반기체의 공급원
- 일정한 속도를 위해 압력 조절장치 (regulator)
- Gas에 포함된 수분, 산소 및 입자와 같은 불순물 제거 필요



Two-stage
pressure regulator



Backpressure regulator



Mass flow controller
and restrictor



Carrier gas 정화 장치

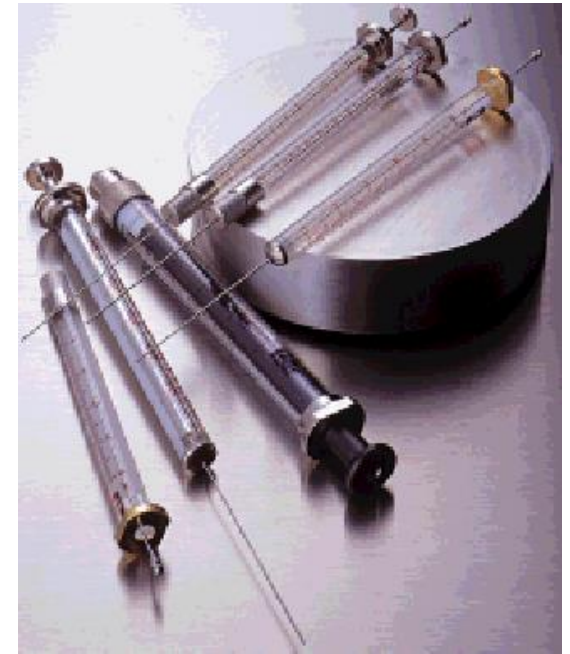
- **Moisture trap** (수분 제거): molecular sieve 등 충전.
- **Oxygen trap**: 산소 제거 trap
- **Chemical filter**: 기타 불순물 제거
- 교체시기
 - signal 값이 갑자기 커졌을 때나, base line이 지저분할 때
 - moisture trap and chemical filter (재사용 가능)
 - oxygen trap: 재사용 불가능

Detector	운반기체	내용
TCD	He	가장 일반적
	H ₂	높은 감도(사용시 주의)
	N ₂	H ₂ 분석시 사용
FID	N ₂	가장 일반적
	H ₂	대체로 사용 가능
	He	Fatty acids 분석시 사용
ECD	N ₂	최고 감도
NPD	He	최적 (유기인계 농약 분석시 최고 감도)
	N ₂	최고 감도

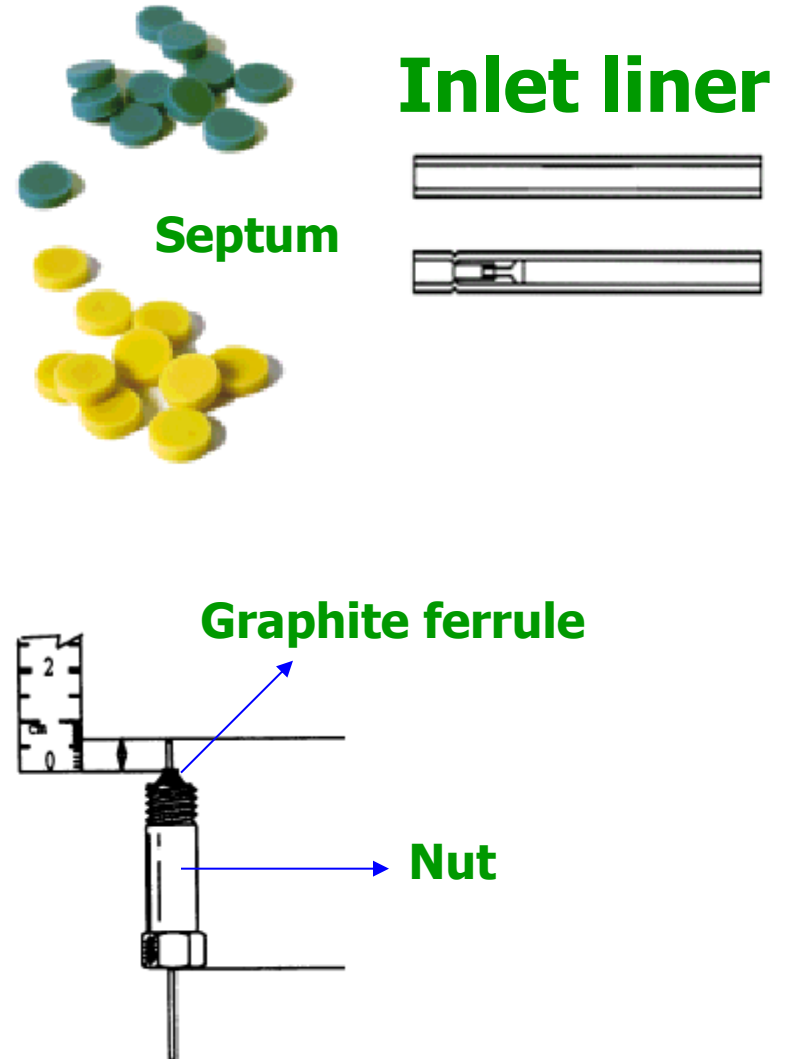
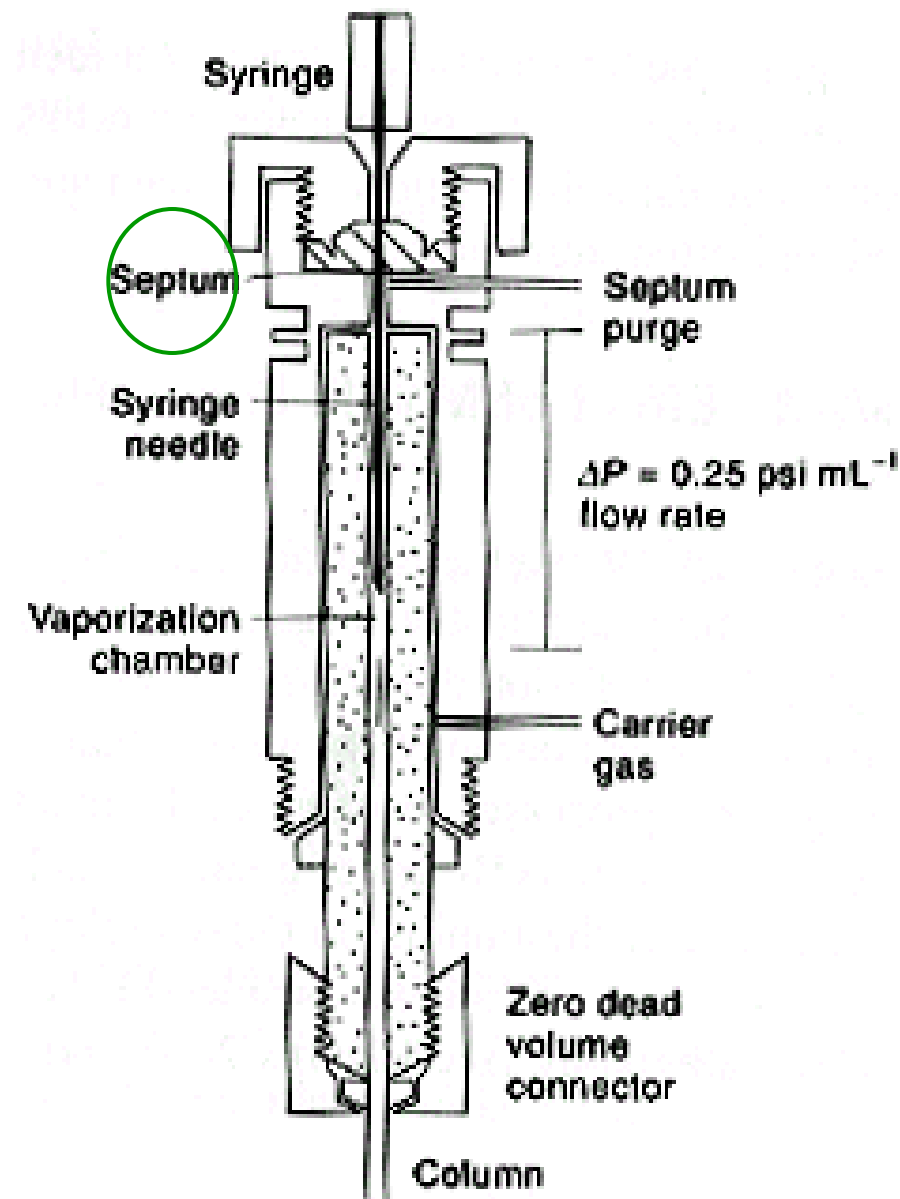
운반 기체 순도 (purity)

- H_2 99.995%
- He 99.995%
- N_2 99.995% (단, ECD 사용할 경우
99.9995% 이상)
- Ar/CH_4 99.995%

- Injection port (시료 주입구):
분석하고자 하는 시료를 기화시켜 컬럼으로 보내기 위한 부분
- 온도: 시료 b.p + 20 °C (일반적 200~250 °C)
- 순간적으로 주입 (빠른 속도)
- 시료 (기체/액체): 수 $10^{-1} \sim 20$ μl 정도까지
- 컬럼과 검출기의 허용량보다 낮은 시료량 필요.



syringe



Injection port 종류

1. **Packed injection port**: packed column 연결 가능
(내경 1/4 혹은 1/8 inch stainless steel, 유리
530 μm capillary 컬럼도 연결 가능.
2. **Split/splitless injection port**: capillary column 연결
가능

Split??? 모세관 컬럼에 유입될 수 있는 시료의 양이 적기
때문에 컬럼에 들어가는 시료의 양을 운반기체의 분할
(split)에 의하여 조정

Split ratio 100:1 → 시료 1 μl injection 했을 경우, 시료
1 μl 의 1/100 만큼 만 컬럼 안으로 들어감.

Column

- 혼합성분이 단일성분으로 분리되어지는 곳
- 재질
 - 금속관: 구리, **stainless steel**, 알루미늄 등
 - **유리관**: 반응성이나 극성이 큰 화합물의 분석에 사용

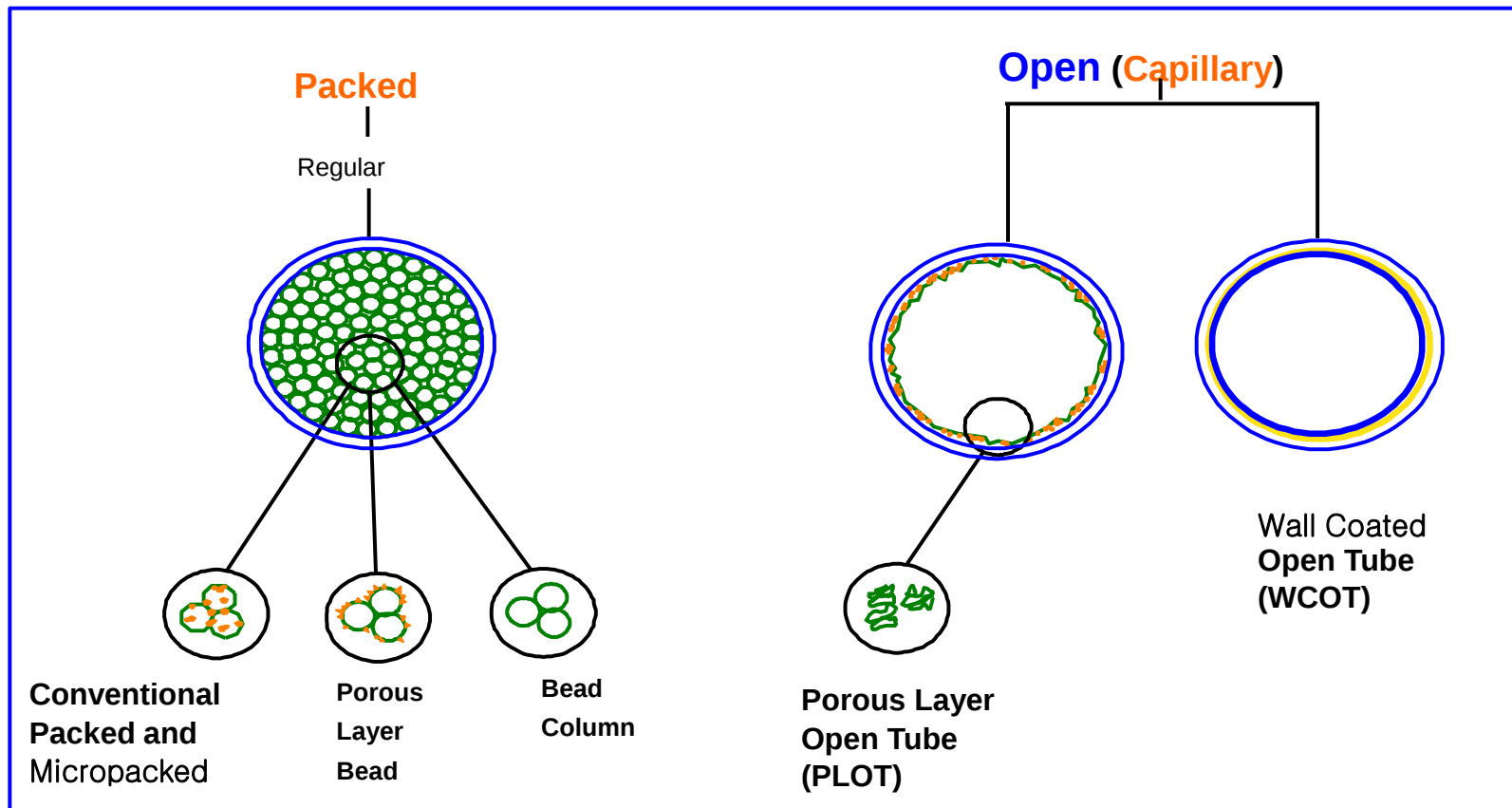
	GSC	GLC
고정상	다공성 담체	액상+고체지지체
분리 기작	흡착/탈착	분배
내경에 따른 구분	packed 컬럼	packed 컬럼과 capillary 컬럼

Packed column과 capillary column

Packed	내경 (1/8 혹은 1/4 inch), 길이 (3-10 ft), N=300~1,000/ft
Capillary	내경 (0.1~0.75 mm), 내부 안벽이 얇은 액상의 막으로 도포 , 컬럼 내부 압력강하 거의 일어나지 않음 → 매우 긴 길이 (10~100 m) → N=수십만까지, 주입 시료양 매우 적음
GSC(흡착제)	주로 무기가스나 낮은 분자량의 탄화수소 흡착 분리에 사용. Charcoal. Silica gel, molecular sieve 등
GLC (액상)	시료성분이 용해 가능한 용매, 비휘발성, 온도에 대한 안정성, 용질과 불화학적 반응

Columns

1. Stationary phase
2. Inner Diameter (mm)
3. Length (m)
4. Film Thickness (um)



Phase Polarity Chart

Nonpolar

HP-1, HP-1MS
Ultra 1,
HP-101

HP-5, HP-5MS,
HP-5 TA,
Ultra 2

Mid-Polar

HP-624

HP-1301

HP-VOC

HP-35
HP-35MS

HP-1701

HP-608

HP-50+
HP-17

Polar

HP-210

HP-225

HP-23
cis-trans
FAME

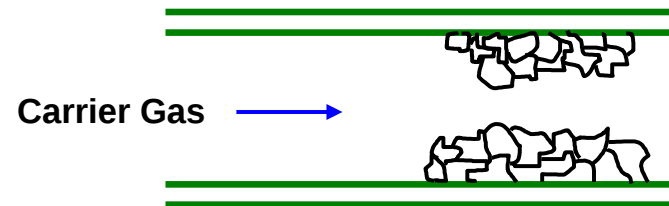
HP-20M

HP-Wax
HP-INNOWax
HP-FFAP

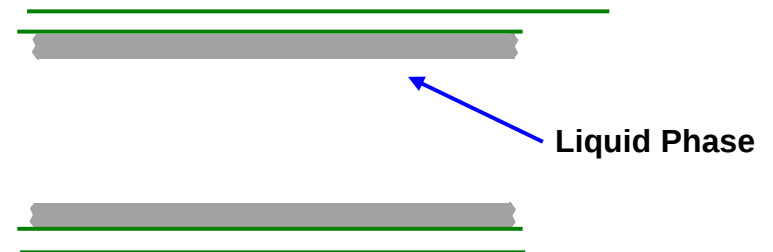
HP-Basic
Wax

Polarity = nonpolar ~ polar

Porous Layer Open Tubular (PLOT)



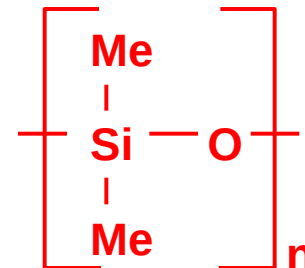
Wall Coated Open Tubular (WCOT)



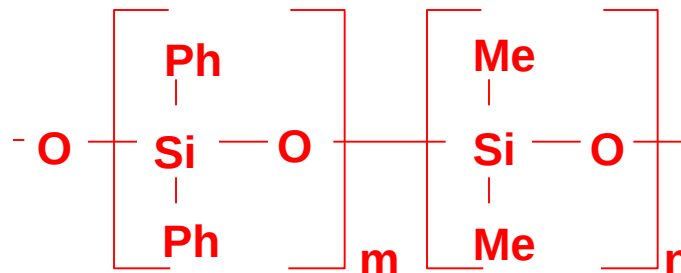
Polysiloxanes (Methyl Substituted)

Nonpolar

100 % methyl (HP-1, DB-1 etc.)



Polysiloxanes (Phenyl methyl Substituted)



5% phenyl (HP-5, DB-5, etc.)

Nonpolar

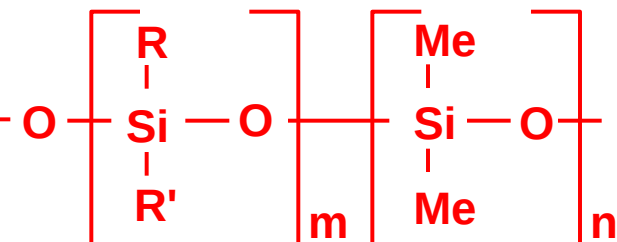
35% phenyl (HP-35, DB-35, etc.)

Mid-polar

50% phenyl (HP-50+, DB-17, etc.)

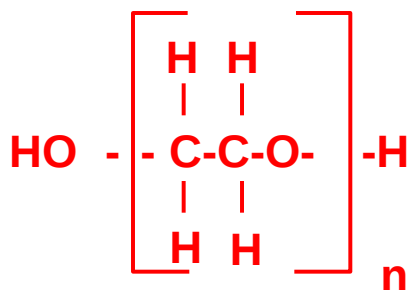
Mid-polar

Polysiloxanes (Cyanopropylphenyl methyl Substituted)



6% cyanopropylphenyl (Mid-polar)
14% cyanopropylphenyl (Mid-polar)
50% cyanopropylphenyl (Polar)

Poly(ethylene) Glycol

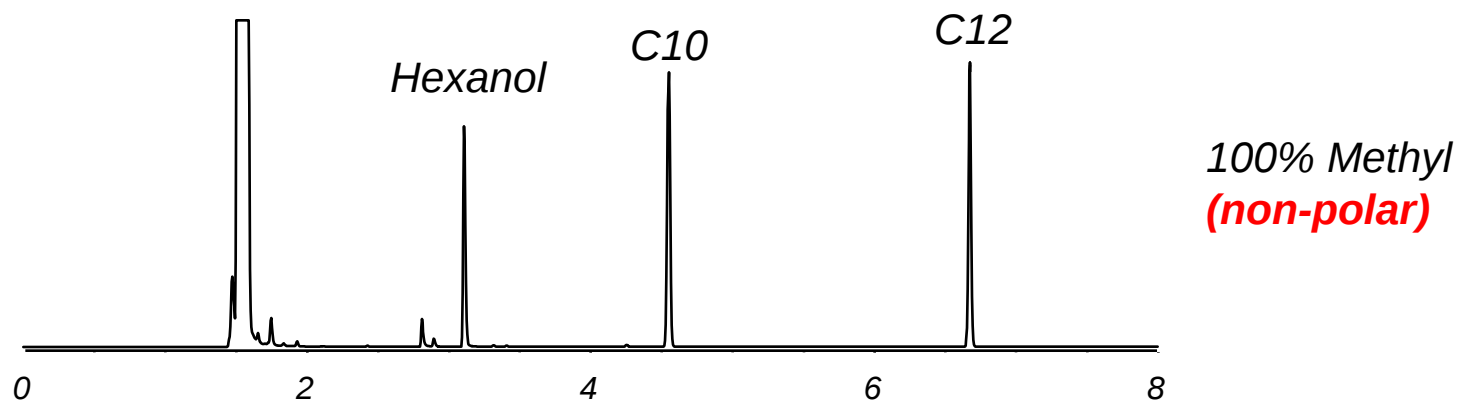


100% PEG (HP-WAX) Polar

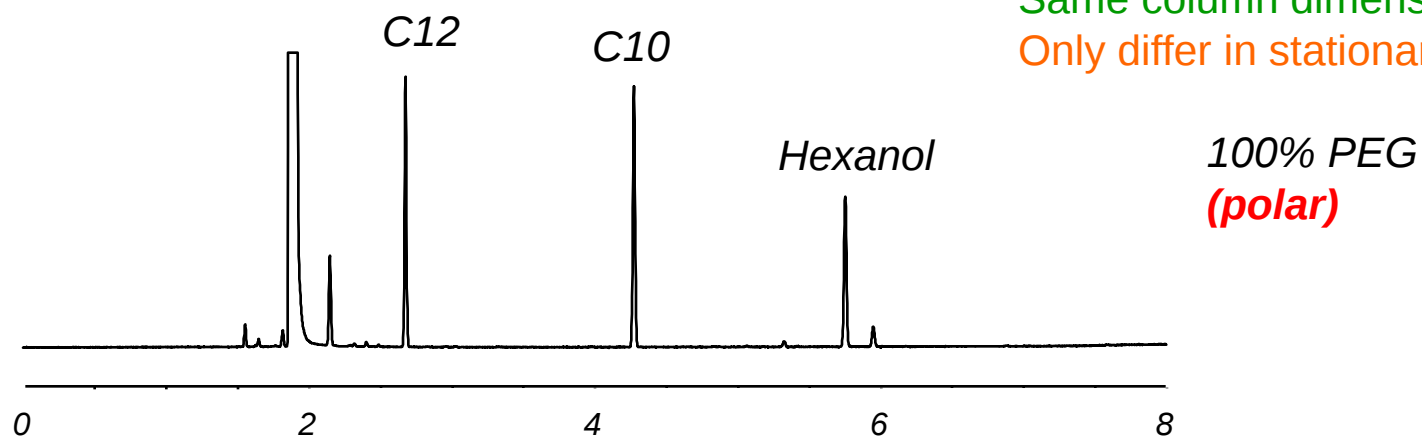
Less stable than polysiloxanes
Unique separation characteristics

POLARITY

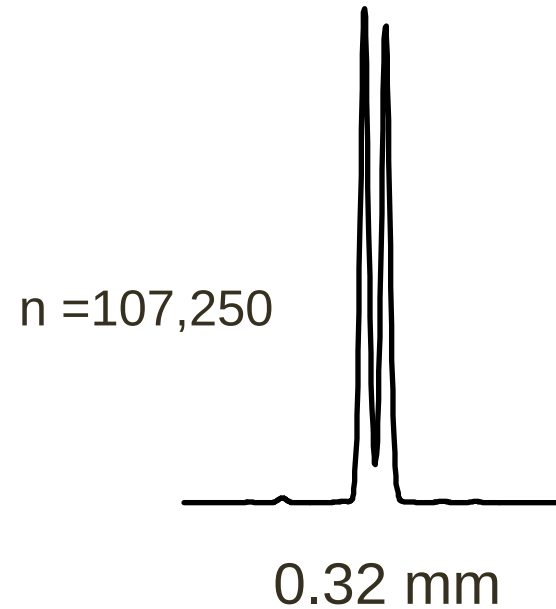
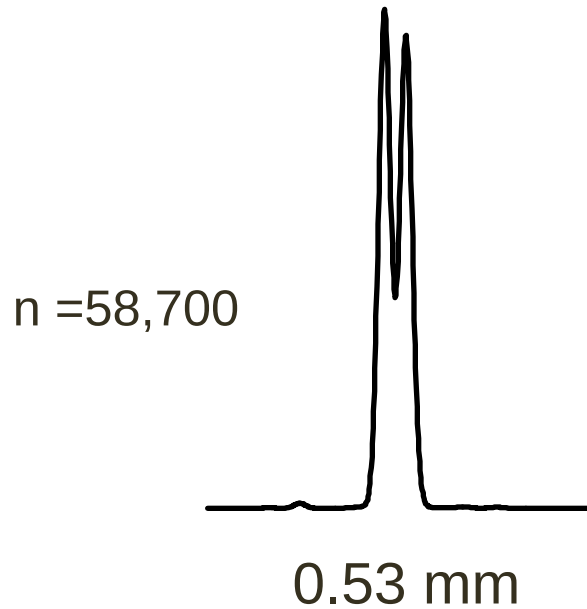
Solubility And Retention



Same GC conditions
Same column dimensions
Only differ in stationary phase



COLUMN DIAMETER(0.05~0.53mm)



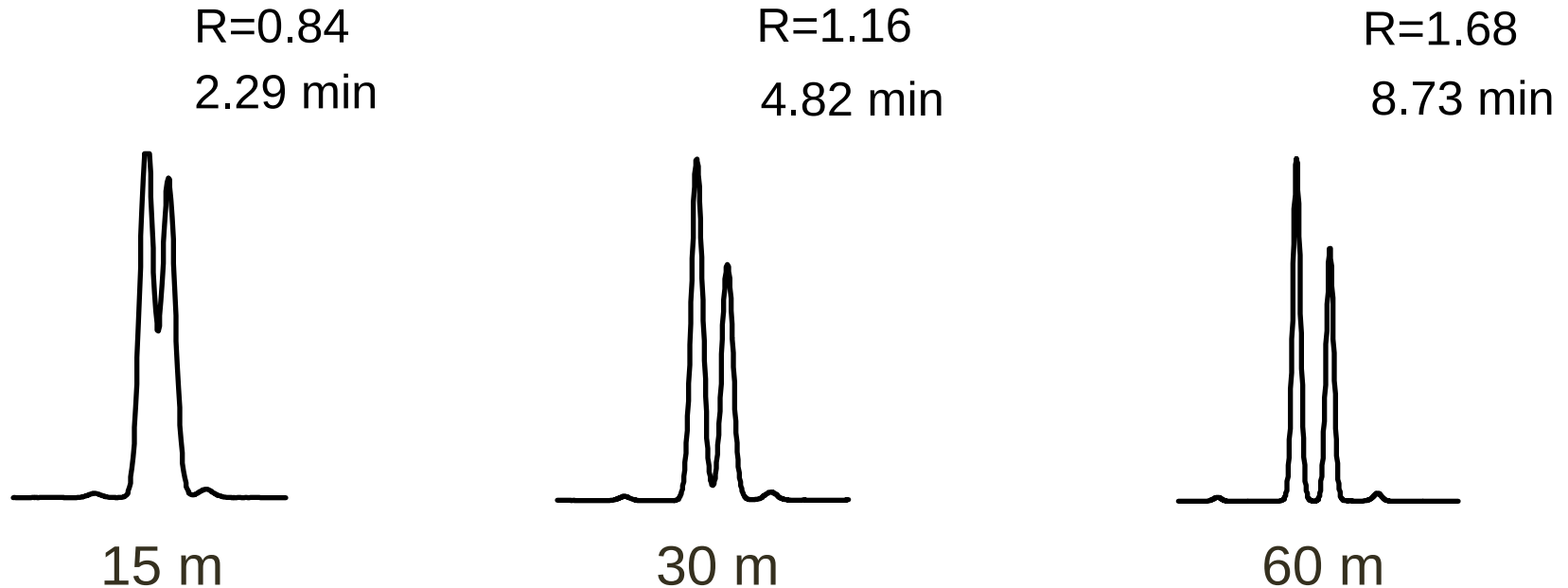
Sample capacity : < 2 ug

Instrumental condition

< 500 ng

COLUMN LENGTH(10~120m)

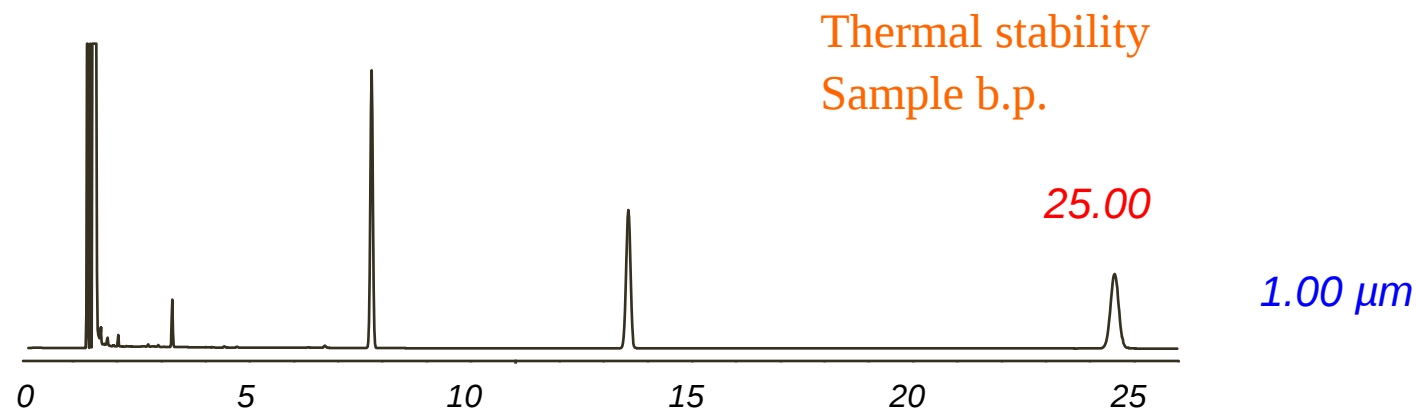
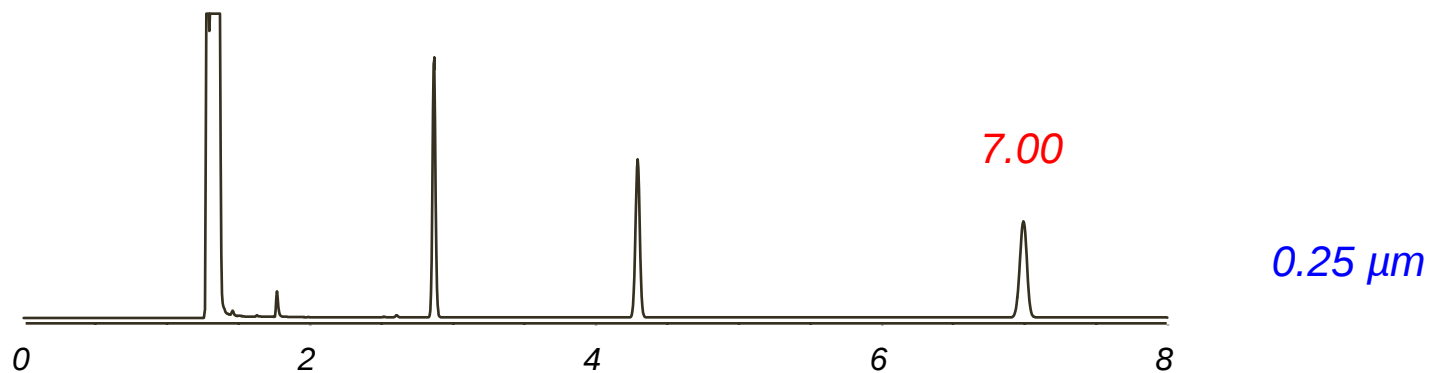
Resolution and Retention: Isothermal



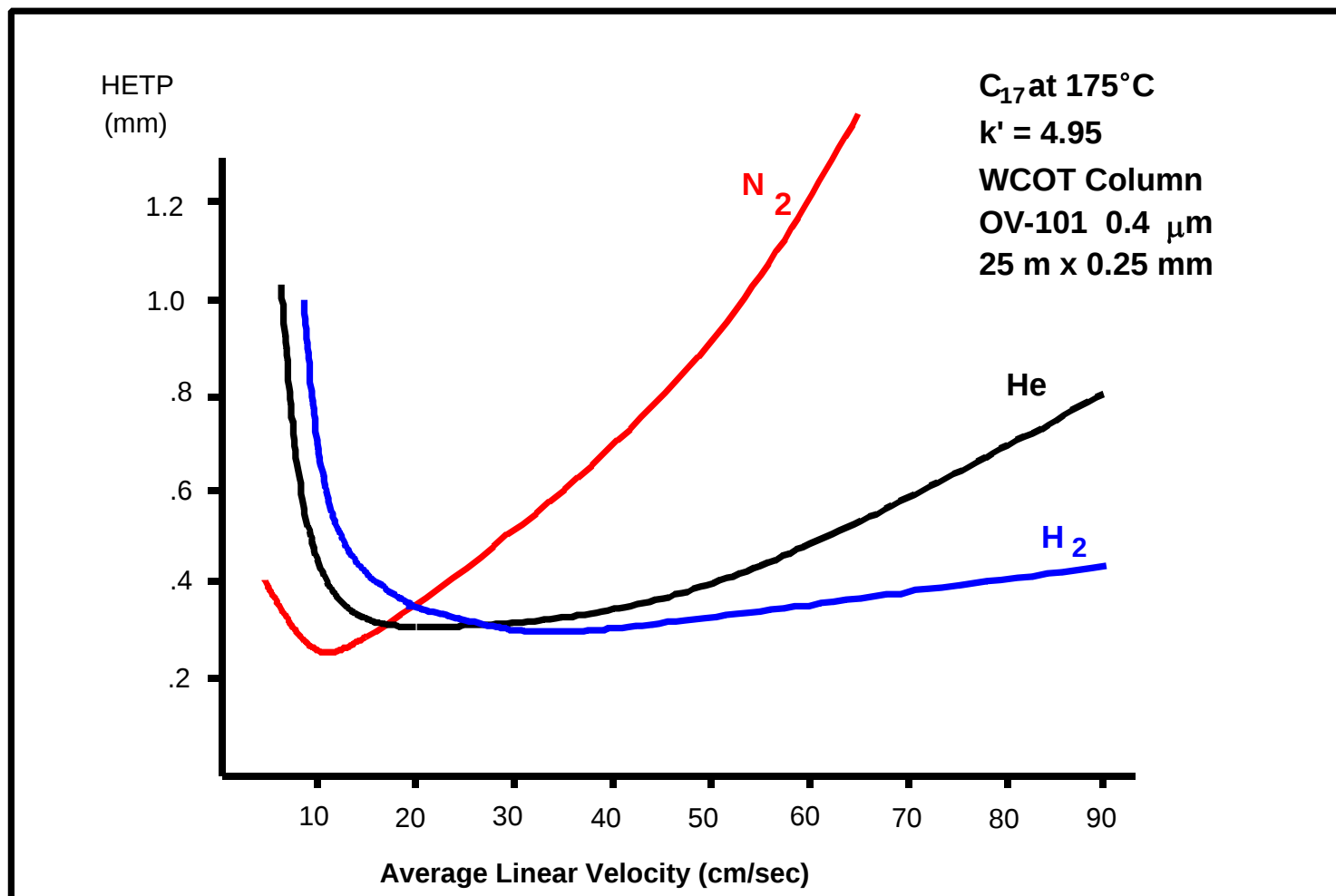
Double the plates, double the time but not double the resolution

FILM THICKNESS(0.1~5 μ m)

Retention: Isothermal

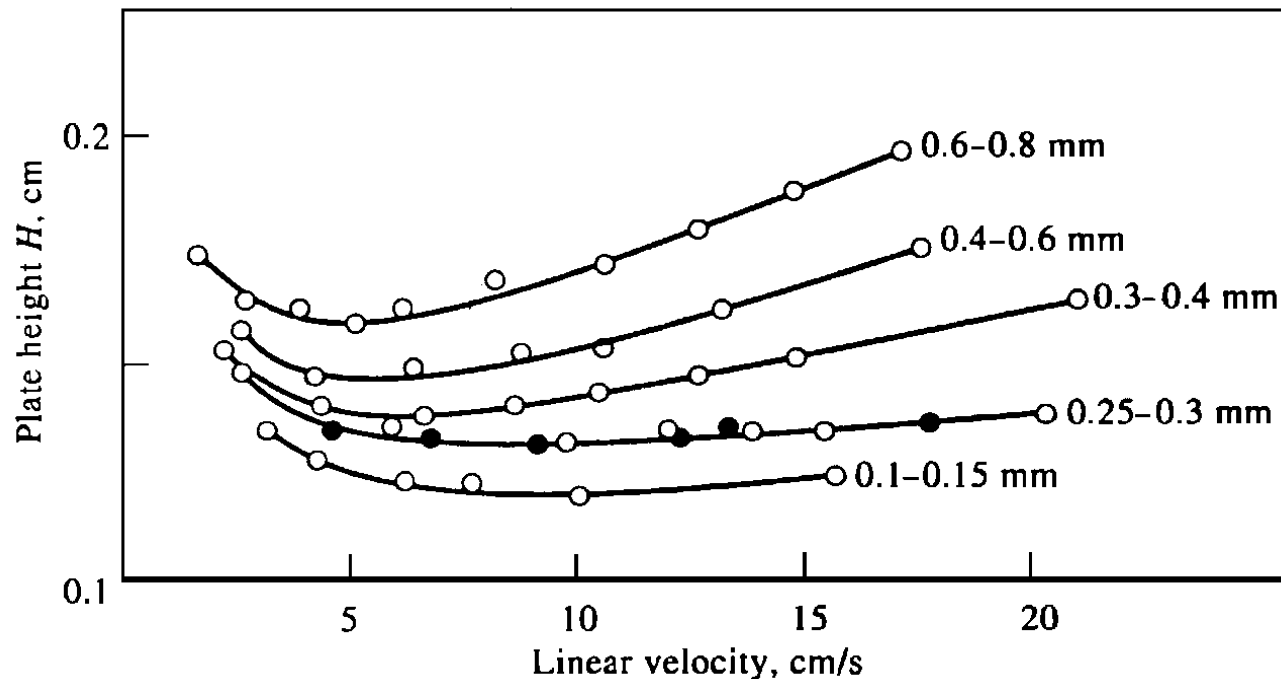


Type of carrier gas effect on resolution



컬럼효율 영향 인자

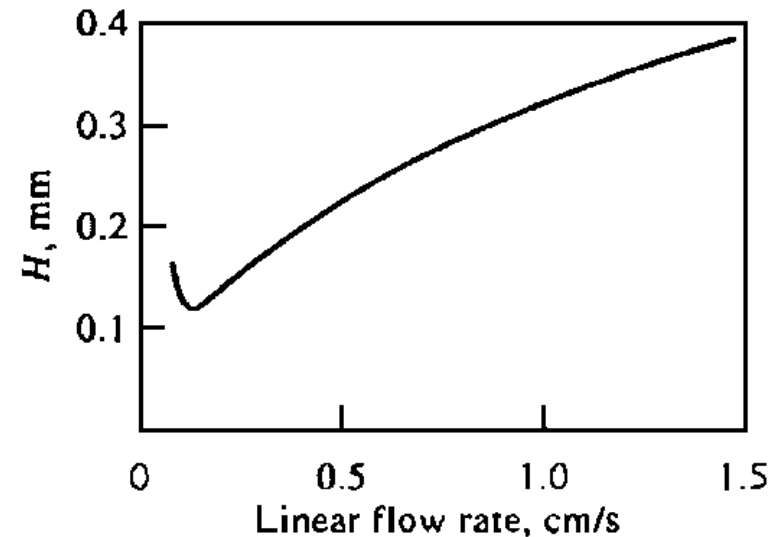
- **Particle size** of column packing
 - the smaller the packing particles, the greater the column efficiency.



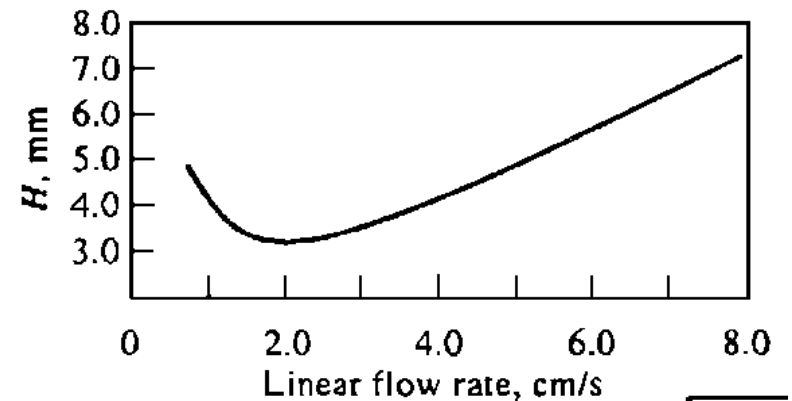
컬럼효율 영향 인자

- Mobile phase flow rate
 - optimum flow rate corresponds to minimum H
 - H is much smaller for HPLC than for GC (more efficient), but in practice GC columns are much longer than for HPLC – hence greater N for GC.

Liquid Chromatography



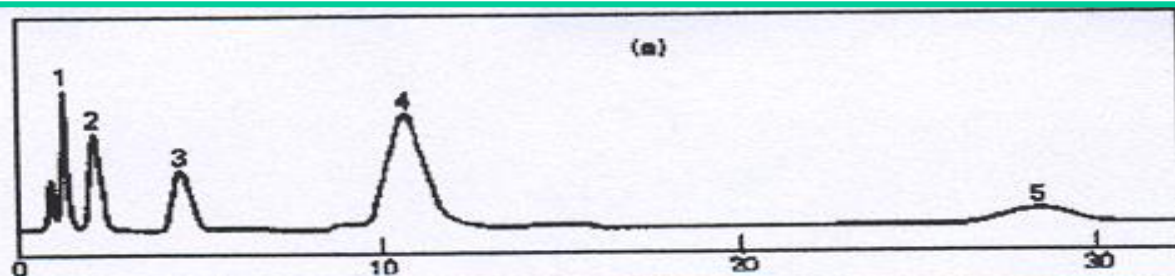
Gas Chromatography



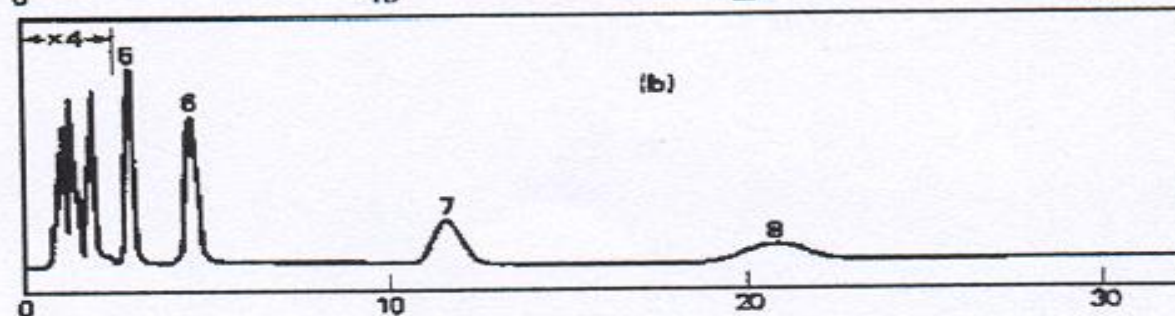
분리관의 온도조절

- 컬럼 항온상자(oven) 내에 연결
- 최적온도는 b.p. 와 분리되는 정도에 따라 다름
- 분리 중 (시료의 평균 끓는점과 같게 또는 보다 높게 유지)
- 일정온도법 (등온법)
- 승온법 (temp. programming method)

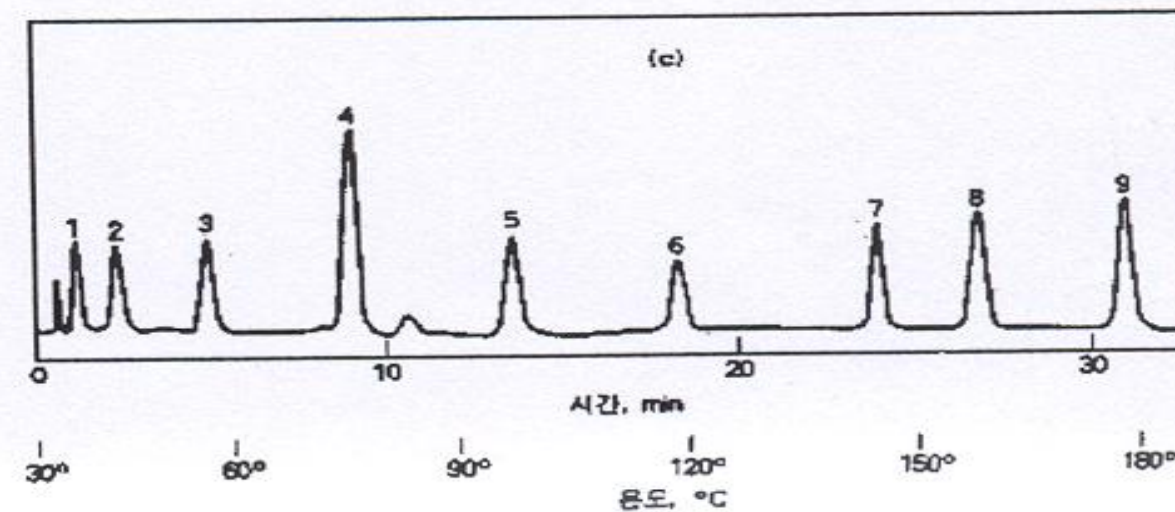
30℃ 등온분석



100℃ 등온분석



30~200℃
승온분석



여러가지 Detector의 특징

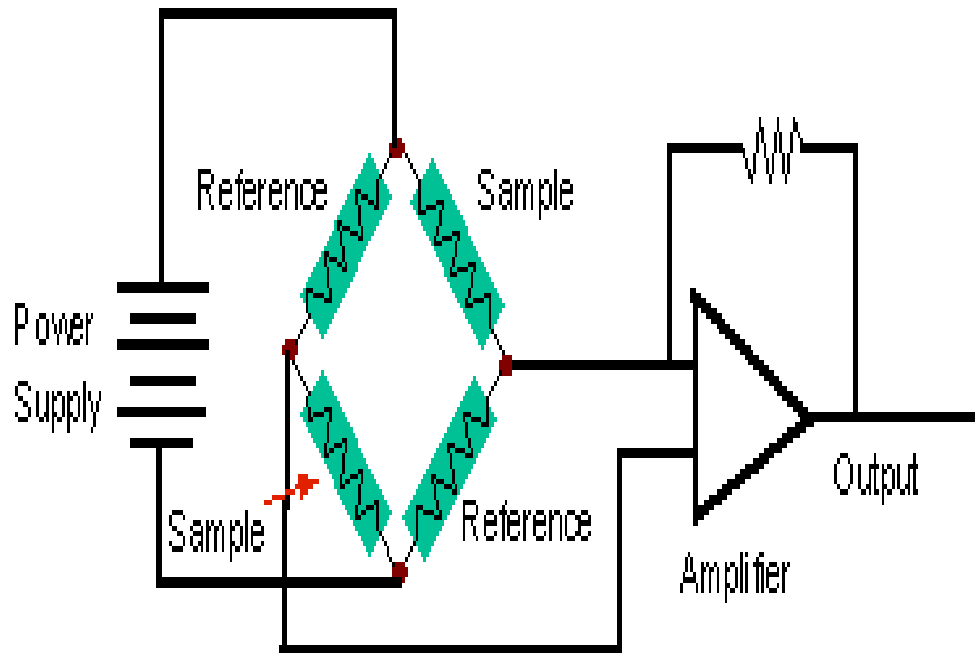
종류	형태	선택적 화합물	최소 검출농도
TCD	일반적	운반기체와 열전도도 차이 있는 화합물	400 pg/ml carrier
FID	선택적	공기/H ₂ 불꽃에서 이온화되는 화합물	5 pg C/sec
ECD	선택적	전자포착 원자 포함 화합물	0.1 pg Cl/sec
NPD	선택적	N, P포함 화합물	0.4 pg N/sec 0.2 pg P/sec
FPD	선택적	P, S 포함 화합물	20 pg S/sec 0.9 pg P/sec

Detector 특성

- **response** (감응): 시료에 의하여 생겨나는 신호
- **sensitivity** (감도)
- **selectivity** (선택성)
 - TCD (모든 것에 반응하는 일반적인 검출기)
 - FID (연소시 이온을 방출하는 물질에만 반응하는 선택적인 검출기/ H_2 , N_2 , CO_2 등에는 반응치 않음)

Detector	운반기체	내용
TCD	He	가장 일반적
	H ₂	높은 감도(사용시 주의)
	N ₂	H ₂ 분석시 사용
FID	N ₂	가장 일반적
	H ₂	대체로 사용 가능
	He	Fatty acids 분석시 사용
ECD	N ₂	최고 감도
NPD	He	최적 (유기인계 농약 분석시 최고 감도)
	N ₂	최고 감도

Thermal Conductivity Detector (열전도도 검출기)



© CHP 1995

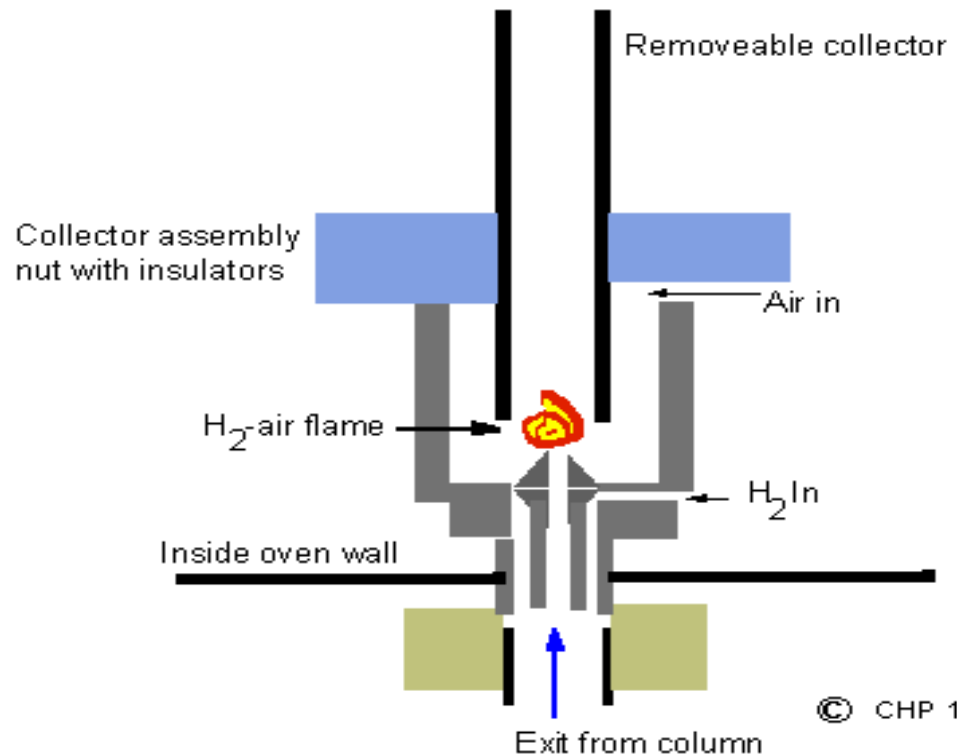
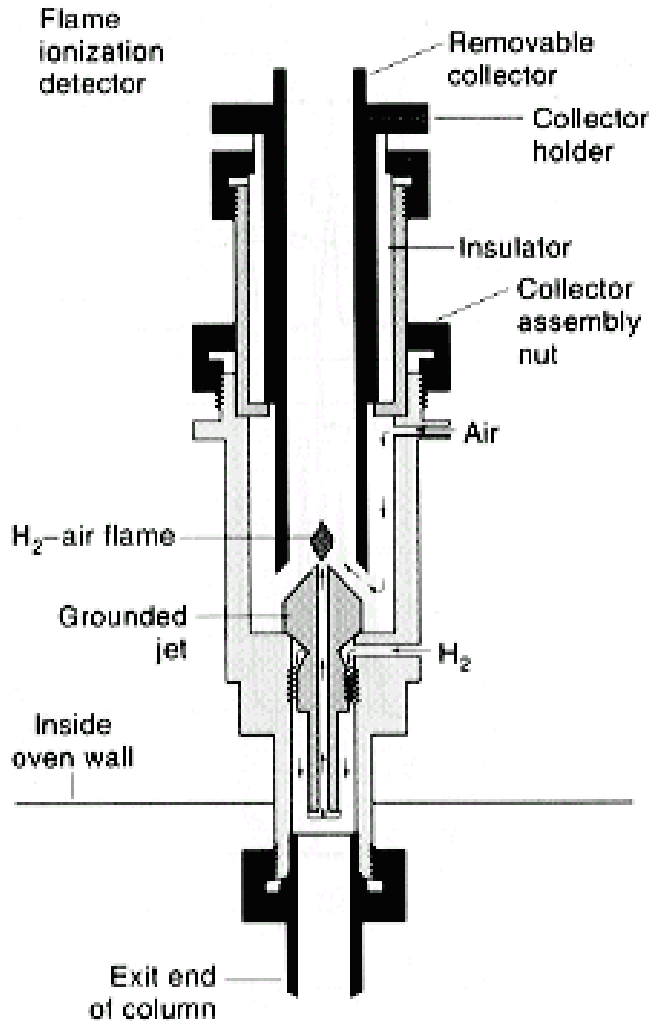
화합물	상대적 열전도도
CCl ₄	0.44
benzene	0.88
Hexane	1.00
argon	1.04
nitrogen	1.50
helium	8.32
hydrogen	10.68

초기 검출기이지만, 아직도 널리 이용
기체 흐름의 열전도도 변화를 이용하는 것

FID

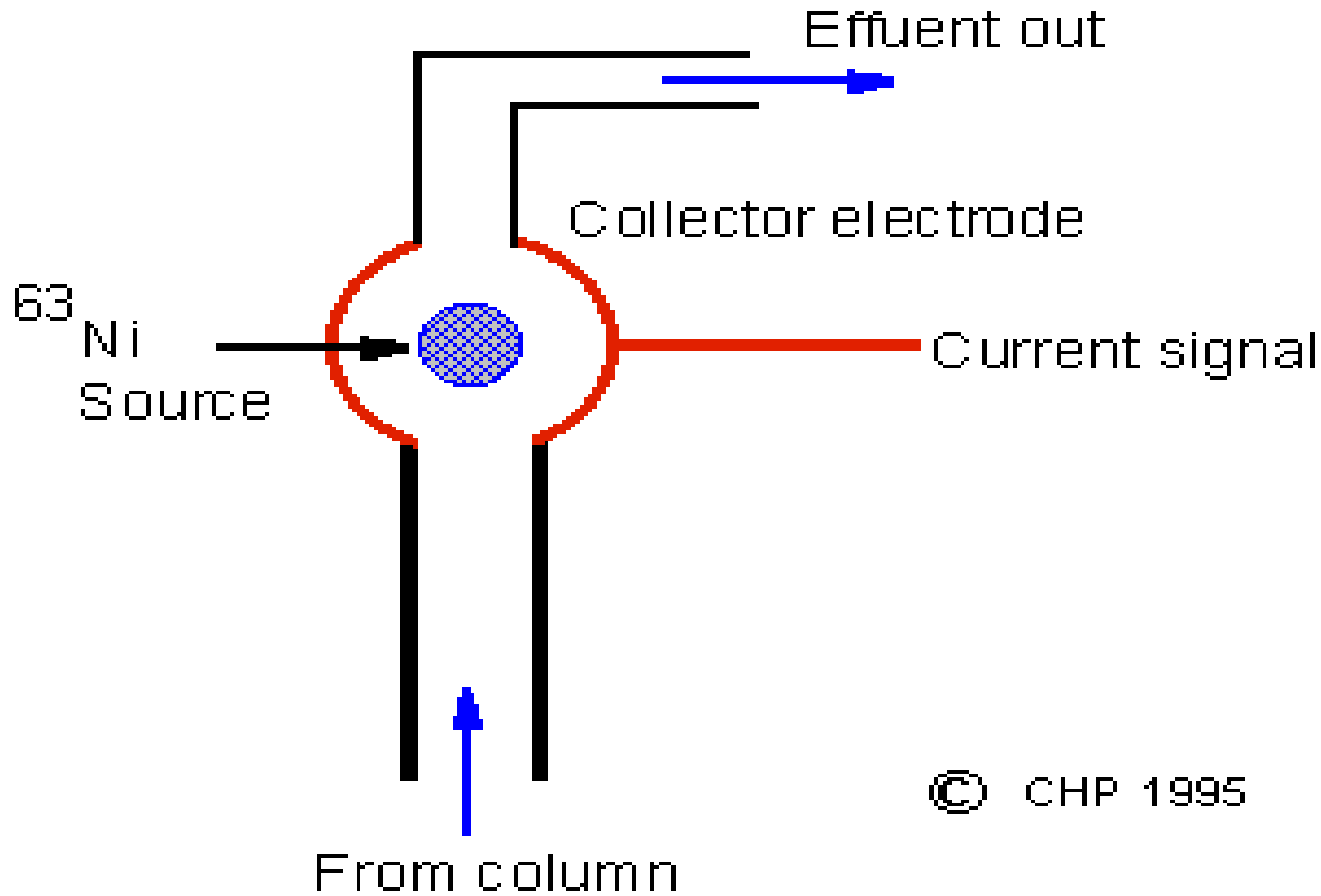
Flame Ionization Detector

- 원리: H_2 /Air에 의하여 형성된 불꽃에 시료가 산화하면서 전하를 띤 이온 형성 → 전하를 띤 이온의 농도에 비례하여 전류의 흐름에 변화가 생긴다.
- TCD의 약 10^3 배 정도 sensitivity
- 운반기체 (일반적 N_2 /감도 좋음)
- 불검출 화합물 (H_2 , N_2 , CO_2 등)



ECD (electron capture detector)

할로젠 원소 (F, Cl, Br, I)를 가진 화합물에 sensitivity있음



원리

방사선 동위원소 (^{63}Ni) $\rightarrow$ (붕괴) $\rightarrow$ β 입자 생성 (high E)

β 입자 + 운반기체 $\rightarrow$ (충돌) $\rightarrow$ 낮은 에너지 다량 secondary 전자 생성

* $\text{CX} + e \rightarrow \text{CX}^- + \text{energy}$

*CX (할로젠 화합물)

전자포착 화합물에 의하여 감소된 전자의 흐름을 측정

화합물	반응	화합물	반응
Benzene	1	bromobenzene	7,500
toluene	3	chloroform	1,000,000
chlorobenzene	1,200	CCl_4	6,600,000