가스크로마토그래프법

2012

(Gas Chromatography)

1. 원리 및 적용범위

이 법은 적당한 방법으로 전처리한 시료를 운반가스(carrier gas)에 의하여 분리관(column)내에 전개시켜 분리되는 각 성분의 크로마토그램을 이용하여 목적성분을 분석하는 방법으로 일반적으로 유기화합물에 대한 정성(定性) 및 정량(定量)분석에 이용한다.

2. 일반사항

이 시험조작에 있어 화학분석에 공통적인 일반사항은 제1항 총칙에 따른다.

3. 개 요

3.1 이 법에서 충전물로서 흡착성 고체분말을 사용할 경우에는 기체-고체 크로마토그래프, 적당한 담체(solid support)에 고정상액체를 함침(含浸)시킨 것을 사용할 경우에는 기체-액체 크로마토그래프법이라 한다.

3.2 일정유량으로 유지되는 운반가스는 시료도입부로부터 분리관내를 흘러서 검출기를 통하여 외부로 방출된다. 이때 시료도입부, 분리관, 검출기 등은 필요한 온도를 유지해 주어야 한다.

3.3 시료도입부로부터 기체 또는 액체시료를 도입하면 기체는 그대로, 액체나 고체는 가열로 인해 기화되어 운반가스에 의하여 분리관내로 송입되고 시료중의 각 성분은 충전물에 대한 각각의 흡착성 또는 용해성의 차이에 따라 분리관내에서의 이동속도가 달라지기 때문에 각각 분리되어 분리관 출구에 접속된 검출기를 차례로 통과하게 된다.

3.4 검출기에는 원리에 따라 여러 가지가 있으며 성분의 양과 일정한 관계가 있는 전기신호(電氣信號)로 변환시켜 기록계(또는 다른 데이터 처리장치)에 보내져서 분리된 각 성분에 대응하는 일련의 곡선 피이크(peak)가 되는 크로마토그램(chromatogram)을 얻게된다.

3.5 실제로 어떤 조건에서 시료를 분리관에 주입시킨 후 그 중의 어떤 성분이 검출되어 기록지 상에 피이크로 나타날 때까지의 시간을 머무름 시간(retention time)이라 하며

이 유지시간에 운반가스의 유량을 곱한 것을 머무름 용량(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 피이크의 높이는 시료 성분량과 일정한 관계가 있기 때문에 이것에 의하여 정량분석을 할 수가 있다.

4. 장 치

이 장치의 기본구성은 그림 1과 같으며 이 기본구성을 복수열(複數列)로 조합시킨 형식이나 복수열유로(複數列流路)로 검출기의 신호를 서로 보상(補償)하는 형식도 있다.

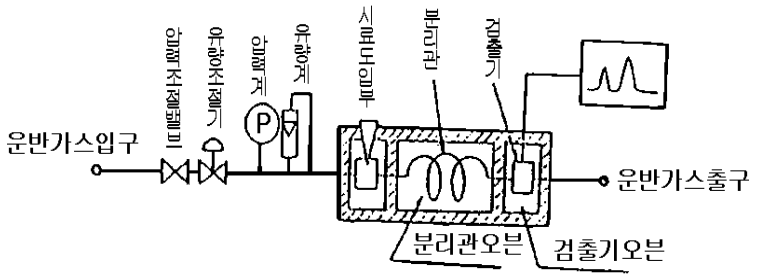

그림 1. 장치의 기본구성

4.1 가스유로계(流路系)

4.1.1 운반가스유로

운반가스유로는 유량조절부의 분리관유로로 구성된다.

(1) 유량조절부는 분리관입구의 압력을 일정하게 유지하여 주는 압력조절밸브, 분리관내를 흐르는 가스의 유량을 일정하게 유지하여 주는 유량조절기(流量調節器)등으로 구분되며 필요에 따라 유량계가 첨부되어야 한다. 유량조절기를 갖는 장치는 유량조절기의 일차측 압력을 일정하게 유지해주어야 하며 배관의 재료는 내면이 깨끗한 금속이어야 한다.

(2) 분리관유로는 시료도입부, 분리관, 검출기기배관(檢出器機配管)으로 구성된다. 배관의 재료는 스테인레스강(stainless steel)이나 유리 등 부식에 대한 저항이 큰 것이어야 한다.

4.1.2 연소용가스, 기타 필요한 가스의 유로

검출기를 사용할 때 필요한 연소용가스, 청소가스(scavenge gas) 기타 필요한 가스의 유로는 각각 전용조절기구(專用調節器具)가 갖추어져야 하고 필요에 따라 압력계 또는 유량계가 첨부되어야 한다.

4.2 시료도입부

4.2.1 주사기를 사용하는 시료도입부는 실리콘고무와 같은 내열성 탄성체 격막(耐熱性體隔膜)이 있는 시료기화실로서 분리관온도와 동일하거나 또는 그 이상의 온도

를 유지할 수 있는 가열기구가 갖추어져야 하고, 필요하면 온도조절기구, 온도측정기구 등이 있어야 한다.

4.2.2 가스시료도입부는 가스계량관(통상 0.5~5㎖)과 유로변환기구로 구성된다.

4.3 가열오븐(heating oven)

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℃의 범위이내 전원 전압변동 10%에 대하여 온도변화 ±0.5℃ 범위이내(오븐의 온도가 150℃부근일 때)이어야 한다. 또 승온(昇溫) 가스크로마토그래프에서는 승온기구 및 냉각기구를 부가한다. 단, 정온(定溫) 가스크로마토그래프에서는 분리관 오븐에 검출기를 장치한 것도 무방하지만 이때에는 다음 4.3.2의 조건에 만족해야 한다.

4.3.2 검출기오븐(detector oven) : 검출기 오븐은 검출기를 한개 또는 여러개 수용(收容)할 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 독립 작동할 수 있는 과열방지기구를 설치해야 한다. 가스를 연소시키는 검출기를 수용하는 검출기 오븐은 그 가스가 오븐 내에 오래 체류하지 않도록 된 구조이어야 한다.

4.4 검출기(detector)

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

4.4.1 열전도도검출기(Thermal Conductivity Detector, 이하 TCD) : 열전도도 검출기는 금속 필라멘트(filament) 또는 전기저항체(thermister)를 검출소자(檢出素子)로 하여 금속판(block)안에 들어 있는 본체와 여기에 안정된 직류전기를 공급하는 전원회로, 전류조절부, 신호검출 전기회로, 신호 감쇄부 등으로 구성된다.

4.4.2 수소불꽃이온화검출기(Flame Ionization Detector, 이하 FID) : 수소 불꽃이온화검출기는 수소연소노즐(nozzle), 이온수집기(ion collector)와 함께 대극(對極) 및 배기구(排氣口)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로 감도 조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

4.4.3 전자포획형검출기(Electron Capture Detector, 이하 ECD) : 전자 포획형검출기는 방사선 동위원소(^{63}Ni, ^{3}H 등)로부터 방출되는 β선이 운반가스를 전리하여 미소전류를 흘려보낼때 시료중의 할로겐이나 산소와 같이 전자포획력이 강한 화합물에 의하여 전자가 포획되어 전류가 감소하는 것을 이용하는 방법으로 유기할로겐화합물, 니트로화합물 및 유기금속화합물을 선택적으로 검출할 수 있다.

4.4.4 불꽃광도형검출기(Flame Photometric Detector, 이하 FPD) : 불꽃광도형 검출기는 수소불꽃에 의하여 시료성분을 연소시키고 이때 발생하는 불꽃의 광도를 분광학적으로 측정하는 방법으로서 인 또는 유황화합물을 선택적으로 검출할 수 있다. 운반가스와 조연가스의 혼합부, 수소공급구, 연소노즐, 광학 필터, 광전자증배관 및 전원 등으로 구성되어 있다.

4.4.5 알칼리열이온화검출기(Flame Thermionic Detector, 이하 FTD) : 알칼리열이온화검출기는 수소불꽃이온화검출기(FID)에 알칼리 또는 알칼리토류 금속염의 튜브를 부착한 것으로 유기질소 화합물 및 유기인 화합물을 선택적으로 검출할 수 있다. 운반가스와 수소가스의 혼합부, 조연가스 공급구, 연소노즐, 알칼라인, 알칼리원 가열기구, 전극 등으로 구성되어 있다.

4.5 기록계(Recorder)

기록계는 스트립 차트(strip chart)의 자동평형기록계로 스팬(span) 전압 1mV, 펜응답시간(pen response time) 2초 이내, 기록지 이동속도(chart speed)는 10mm/분을 포함한 다단변속(多段變速)이 가능한 것이어야 한다.

4.6 감도조정부(感度調整部)

이 장치는 크로마토그램의 감도보정이 가능하고 아래의 요소들을 쉽게 설정, 판독 또는 측정할 수 있는 것이어야 한다.

4.6.1 TCD에서는 필라멘트 전류, 기록계 스팬전압, 운반가스 유량, 기록지 이동속도

4.6.2 FID에서는 직렬 고저항치(直列高抵抗値), 기록계 스팬전압 또는 기록계 전체눈금에 대한 이온전류치, 기록지 이동속도

4.6.3 기타 검출기에서는 기록계 스팬전압, 기록지 이동속도 및 검출기원리에 따른 특정의 값

5. 운반가스(Carrier Gas) 종류

5.1 운반가스 : 운반가스는 충전물이나 시료에 대하여 불활성이고 사용하는 검출기의 작동에 적합한 것을 사용한다. 일반적으로 열전도도형검출기(TCD)에서는 순도 99.99%이상의 질소 또는 헬륨을 사용하며 기타 검출기에서는 각각 규정하는 가스를 사용한다. 단, 전자포획형검출기(ECD)의 경우에는 순도 99.999% 이상의 질소 또는 헬륨을 사용하여야 한다.

5.2 연소가스, 공기 및 청소가스 : 공기, 수소 기타 사용가스는 각 분석방법에서 규정하는 순도를 갖는 가스를 사용한다.

6. 분리관(Column), 충전물질(Packing Material) 및 충전법(Packing Method)

6.1 분리관(column) : 시료에 대하여 불활성인 금속, 유리 또는 합성수지로된 안지름 2~5㎜인 분리관 또는 모세관식 분리관에 제4장 항목별 시험방법에서 규정하는 충전물질을 채운 것을 사용한다.

6.2 충전물질(packing material)

6.2.1 흡착형 충전물

기체-고체 크로마토그래프법에서는 분리관의 안지름에 따라 <표 1>과 같이 입도(粒度)가 고른 흡착성 고체분말(吸着性固體粉末)을 사용한다.

<표 1> 분리관의 안지름에 따른 흡착제 및 담체의 입경

분리관안지름(mm)	흡착제 및 담체의 입경범위(㎛)
3	149~177(100~80mesh)
4	177~250(80~60 ")
5~6	250~590(60~28 ")

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

6.2.2 분배형 충전물질

기체-액체크로마토그래프법에서는 위에 표시한 입경범위에서의 적당한 담체(擔體)에 고정상액체(固定相 液體)를 함침(含浸)시킨 것을 충전물로 사용한다.

(1) 담체(solid 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(酸處理), 염기처리, 실란처리(silans finishing)등을 한 것을 사용한다.

주(1) 여기서 내화벽돌이라 함은 일반적인 내화점토를 사용한 것이 아니고 규조토를 주성분으로 한 내화온도 1,100℃정도의 단열벽돌을 뜻한다.

(2) 고정상액체(stationary liquid)

고정상액체에 가능한 한 다음의 조건을 만족시키는 것을 선택한다.

① 분석대상 성분을 완전히 분리할 수 있는 것이어야 한다.

② 사용온도에서 증기압이 낮고, 점성이 작은 것이어야 한다.

③ 화학적으로 안정된 것이어야 한다.

④ 화학적 성분이 일정한 것이어야 한다.

또한 이들 조건을 만족시키는 것으로서 <표 2>에 나타난 모양의 것이 일반적으로 널리 사용되고 있다. 이들 이외의 것으로서도 분석목적을 만족시키는 것이 있다면 사용하여도 상관없다.

< 표 2 > 일반적으로 사용하는 고정상액체의 종류

종 류	물 질 명
탄화수소계	헥사데칸 스쿠아란(squalane) 고진공 그리이스
실리콘계	메틸실리콘 페닐실리콘 시아노실리콘 불화규소
폴리글리콜계	폴리에틸렌글리콜 메톡시폴리에틸렌글리콜
에스테르계	이염기산디에스테르
폴리에스테르계	이염기산폴리글리콜디에스테르
폴리아미드계	폴리아미드수지
에테르계	폴리페닐에테르
기 타	인산트리크레실, 디에틸포름아미드, 디메틸술포란

(3) 조제방법 : 각 분석방법에서 규정한 담체에 지정된 농도(무게%)의 고정상액체를 다음의 방법에 의하여 되도록 균일하게 함침시킨다. 100㎖의 충전물을 조제하는 경우

① 약 100㎖의 담체를 용량 300~500㎖의 비이커 또는 플라스크에 취하여 담체의 무게를 1g까지 구해 둔다.

② 따로 지정된 무게 %가 되도록 고정상액체를 비이커에 0.1g까지 달아 넣고 담체와 거의 같은 부피의 지정된 유기용매를 가하여 용해시킨다.

③ ①에서 취한 담체에 ②에서 조제한 고정상 액체용액을 한꺼번에 가하여 함침시켜 용매의 냄새가 나지 않을 때까지 저어가며 공기를 통하여 건조시킨다. 필요한 경우에는 체로 쳐서 지정입도로 맞춘다.

주(2) 저농도 고정상 충전물의 조제는 여과법을 사용하여도 좋다.

6.2.3 다공성 고분자형 충전물 : 이 물질을 디비닐벤젠(divinyl benzene)을 가교제(bridge intermediate)로 스티렌(styrene)계 단량체(monomer)를 중합시킨 것과 같이 고분자 물질을 단독 또는 고정상 액체로 표면 처리하여 사용한다.

6.3 충전방법 : 내부를 잘 씻어 말린 분리관에 미리 한쪽 끝을 유리솜(glass wool)으로 막고 진동을 주어 감압흡인(減壓吸引)하면서 충전물을 고르게 빽빽하게 채운 다음 남은 한쪽 끝을 유리솜으로 가볍게 막는다. 이 분리관은 그 충전물질의 최고 사용온도 부근에서 적어도 수시간 동안 헬륨 또는 질소를 통하여 건조시킨다. 이때 건조에 의하여 감소되는 만큼의 충전물을 보충하여 채우고 더 이상 감소하지 않을 때까지 이 조작을 되풀이 한다.

7. 조작법(Procedure)

7.1 설치조건(設置條件)

7.1.1 가스크로마토그래프의 설치장소 : 설치장소는 진동이 없고 분석에 사용하는 유해물질을 안전하게 처리할 수 있으며 부식가스나 먼지가 적고 실온 5~35℃, 상대습도 85%이하로서 직사일광이 쪼이지 않는 곳으로 한다.

7.1.2 전기관계 : 전기관계는 다음과 같은 조건을 갖추어야 한다.

(1) 전원
공급전원은 지정된 전력용량 및 주파수이어야 하고 전원변동은 지정전압의 10%이내로서 주파수의 변동이 없는 것이어야 한다.

(2) 전자기유도(電子氣誘導)
대형변압기, 고주파가열로(高周波加熱爐)와 같은 것으로부터 전자기의 유도를 받지 않는 것이어야 한다.

(3) 접지점(接地點)
접지저항 100Ω 이하의 접지점이 있는 것이어야 한다.

7.2 분석전의 준비

7.2.1 장치의 고정설치

(1) 가스류의 배관 : 장치를 설치하고 가스류의 배관을 한 다음 가스의 누출이 없는 가를 확인한다. 이때 가스통은 화기가 없는 실외의 그늘진 곳에 넘어지지 않도록 고정하여 설치한다.

(2) 전기배선 : 장치에 전원을 배선하고 접지점에 접지선을 연결한다. 또 필요한 부분의 배선을 확인한다.

7.2.2 분리관의 부착 및 가스누출시험
각 분석방법에 규정된 방법에 따라 조제된 분리관을 장치에 부착한 후 운

반가스의 압력을 사용압력 이상으로 올리고, 분리관 등의 접속부에 비눗물 등을 칠하여 가스누출시험을 하여 누출이 없음을 확인한다.

7.2.3 시료의 준비

분석하는 시료를 각 분석방법에 규정된 방법에 의하여 준비한다.

7.3 조 작

7.3.1 분석조건의 설정

각 분석방법에 규정된 방법에 의하여 다음 항목을 소정의 값으로 조절한다.

(1) 운반가스 및 기타 가스류의 유량
(2) 분리관온도(승온법을 사용하는 경우에는 초기온도, 승온속도, 최종온도 등의 각종 프로그램)
(3) 시료기화실 온도 및 검출기 온도
(4) 감도

7.3.2 바탕선(基線)의 안정도 확인

검출기 및 기록계를 소정의 작동(作動)상태로 하여 바탕선의 안정상태를 확인한다.

7.3.3 시료의 주입

(1) 액체시료

액체시료는 시료주입량에 따라 적당한 부피의 미량주사기(micro syringe, 1~10㎕) 를 사용하여 시료 도입구에 빠르게 주입한다.

(2) 기체시료

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

(3) 고체시료

고체시료는 용매에 용해시켜 (1)의 방법으로 주입한다.

7.3.4 크로마토그램의 기록

시료도입직후 크로마토그램에 시료도입점을 기입한다[그림 2]. 시료의 피이크가 기록계의 기록지상에 진동이 없이 가능한 한 큰 피이크를 그리도록 성분에 따른 감도를 조절한다.

7.3.5 데이터의 정리

데이터는 다음 사항을 정리 기재한다.

(1) 날짜
(2) 장치명

(3) 시료명 및 시료주입량(㎕ 또는 ㎖)
(4) 운반가스의 종류 및 유량(㎖/분)과 분리관 입구압(㎏/㎠). 필요하다면 출구에서 운반가스 압력(㎜Hg)
(5) 충전물의 종류[담체명, 처리법, 입도(㎛ 또는 매시), 고정상 액체명 및 함침량(무게%)]
(6) 분리관의 재질, 반지름(㎜) 및 길이(m)
(7) 분리관온도(℃) (승온법을 사용하는 경우에는 초기온도(℃), 승온속도(℃/분), 최종온도(℃), 기타 필요사항)
(8) 시료기화실, 검출기, 기타 필요한 부분의 온도(℃)
(9) 검출기의 종류 및 조작조건
(10) 기록계의 감도(mV) 및 기록지 이동속도(㎜/분)
(11) 조작자 명
(12) 기타 필요한 사항

8. 분리의 평가

분리의 평가는 분리관 효율과 분리능에 의한다.

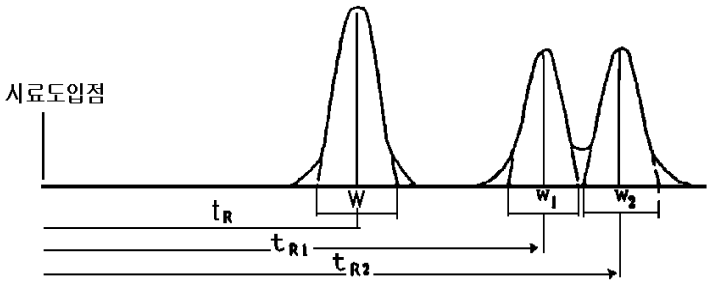

그림 2. 크로마토그램

8.1 분리관 효율 : 분리관효율은 보통 이론단수(理論段數) 또는 1이론단에 해당하는 분리관의 길이 HETP(Height Equivalent to a Theoretical Plate)로 표시하며, 크로마토그램 그림 2 의 피이크로부터 다음 식에 의하여 구한다.

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

t_R : 시료도입점으로부터 피이크 최고점까지의 길이(유지시간)
W : 피이크의 좌우 변곡점에서 접선이 자르는 바탕선의 길이

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

L : 분리관의 길이(mm)

n

8.2 분리능 : 2개의 근접한 피이크의 분리의 정도를 나타내기 위하여 분리계수 또는 분리도를 가지고 다음과 같이 정량적으로 정의하여 사용한다.

$$\text{분리계수}(\alpha) = \frac{t_{R2}}{t_{R1}} \qquad \text{분리도}(R) = \frac{2(t_{R2}.t_{R1})}{W_1+W_2}$$

t_{R1} : 시료도입점으로부터 피이크 1의 최고점까지의 길이
t_{R2} : 시료도입점으로부터 피이크 2의 최고점까지의 길이
W_1 : 피이크 1의 좌우 변곡점에서의 접선이 자르는 바탕선의 길이
W_2 : 피이크 2의 좌우 변곡점에서의 접선이 자르는 바탕선의 길이

9. 정성분석

정성분석은 동일조건하에서 특정한 미지성분의 머무른 값(維持値)과 예측되는 물질의 피이크의 머무른 값을 비교하여야 한다. 그러나 어떤 조건에서 얻어지는 하나의 피이크가 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 유지치(維持値)

유지치의 종류로는 유지시간, 유지용량, 비유지용량(比維持容量), 유지비(維持比), 유지지표(維持指標)등이 있다. 유지시간을 측정할 때는 3회 측정하여 그 평균치를 구한다. 일반적으로 5~30분 정도에서 측정하는 피이크의 유지시간은 반복시험을 할 때 ±3% 오차범위이내이어야 한다. 유지치의 표시는 무효부피(dead volume)의 보정유무를 기록하여야 한다.

9.2 다른 방법을 병용(竝用)한 정성

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

10. 정량분석

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

10.1 곡선의 면적 또는 피이크의 높이 측정

곡선의 면적 또는 피이크의 높이중 어느 것을 사용할 것인가는 각 시험법의

규정 또는 사용 기기의 특성에 따라 결정한다.

10.1.1 피이크의 높이 측정

피이크의 정점으로부터 기록지 세로축으로 수직선을 내려 바탕선(base line)과 교차하는 점과 정점과의 거리를 피이크의 높이로 한다.

10.1.2 곡선의 넓이 측정

곡선의 넓이는 다음 방법에 의하여 측정한다.

(1) 반 높이선 나비법

① 대칭적 피이크 그림 3과 같이 피이크높이(h)의 중앙으로부터 바탕선에 평행선을 그려 피이크에 의하여 절단되는 선분을 반 높이선 나비(W)로 하며, 이것에 피이크높이(h)를 곱한 것을 피이크면적(A)으로 한다.

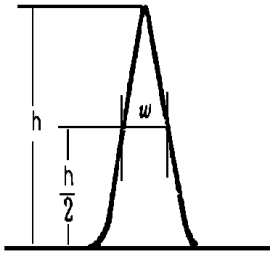

그림 3. 반높이선 나비법에 의한 피이크넓이 측정법
(대칭적 피이크의 경우)

② 앞으로 기울어진 피이크 : 앞으로 기울어진 피이크의 경우에도 ①이 대칭적 피이크의 측정법이 적용될 수 있다(그림 4).

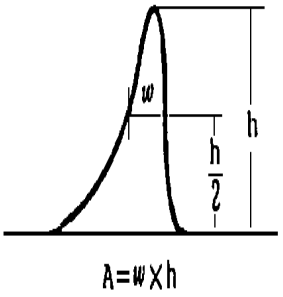

그림 4. 반높이선 나비법에 의한 피이크넓이 측정법
(앞으로 기울어진 피이크의 경우)

③ 꼬리를 끄는 피이크(tailing peak) : 현저하게 꼬리를 끄는 피이크에 대해서는 이 반 높이선 나비법의 적용은 좋지 않다.

④ 중복피이크 : 2개 이상의 피이크가 근접하여 중복된 경우, 그 정도가 가벼운 경우에는 앞에 말한 ①의 측정법을 적용할 수도 있으나 피이크의 중복이 현저한 경우에는 적합하지 않다.

10.2 정량법

측정된 넓이 또는 높이와 성분량과의 관계를 구하는데는 다음 방법에 의한다.

(1) 절대검량선법

정량하려는 성분으로 된 순물질을 단계적[3]으로 취하여 크로마토그램을 기록하고 피이크 넓이 또는 피이크 높이를 구한다. 이것으로부터 성분량을 가로축에, 피이크 넓이 또는 피이크 높이를 세로축에 취하여 그림 5와 같이 검량선을 작성한다. 동일 조건하에 시료를 도입하여 크로마토그램을 기록하고 피이크 넓이(또는 피이크 높이)로부터 검량선에 따라 분석하려는 각 성분의 절대량을 구하여 그 조성을 결정한다. 이 방법은 전체 측정조작을 일정 조건하에서 엄밀히 할 필요가 있다.

주(3) 일반적으로 여러 점을 취하여 그림 5와 같은 검량선을 작성하여 정량을 하지만 기지량에 대한 1점만을 취하고 이점과 원점과를 이은 직선을 그려 검량선으로 하여 정량을 하는 수도 있다. 이 경우에는 검량선을 그리지 않고 직접 비례계산으로 정량하여도 좋다. 단, 이 1점 절대검량선법에서는 직선상의 확인이 필요하다.

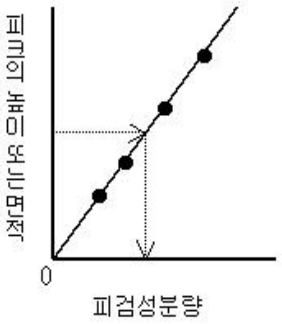

그림 5. 절대검량선법에 의한 검량선

(2) 넓이백분율법

크로마토그램으로부터 얻은 시료 각 성분의 피이크 면적을 측정하고 그것들의 합을 100으로 하여 이에 대한 각각의 피이크 넓이 비를 각 성분의 함유율로 한다. 이 방법은 도입시료의 전성분이 용출되며, 또한 사용한 검출기에 대한 각 성분의 상대감도가 같다고 간주되는 경우에 적용하며, 각 성분의 개개의 함유율(X_1)을 알 수가 있다.

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

Ai : i 성분의 피이크 넓이
n : 전 피이크 수

(3) 보정넓이 백분율법

도입한 시료의 전성분이 용출하며 또한 용출 전 성분의 상대감도[4]가 구해진 경우에는 다음 식에 의하여 정확한 함유율을 구할 수 있다.

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

fi : i 성분의 상대감도
n : 전 피이크 수

주(4) 상대감도를 구하는 법

성분량(무게, 부피, 몰수)을 알고 있는 혼합시료의 크로마토그램으로부터 각 성분의 피이크넓이를 측정하여 단위성분량당 면적을 산출한다. 적당한 성분에 대한 비를 구하면 상대감도가 된다. 상대감도의 역수는 보정계수라 부르며 이것을 사용하는 경우에는 피이크 넓이에 이것을 곱하면 된다.

(4) 내부표준법

정량 하려는 성분의 순물질(X) 일정량에 내부표준물질[5](S)의 일정량을 가한 혼합시료의 크로마토그램을 기록하여 피이크 넓이를 측정한다. 가로축에 정량 하려는 성분량(M_x)과 내부표준물질량(M_S)의 비(M_X/M_S)를 취하고 분석시료의 크로마토그램에서 정량한 성분의 피이크넓이(A_X)와 표준물질 피이크넓이(A_S)의 비(A_X/A_S)를 취하여 그림 6과 같은 검량선을 작성한다.

주(5) 내부표준물질에는 그 피이크가 정량 하려는 성분피이크의 위치에 가능한 한 가깝고, 시료중의 다른 성분 피이크와도 완전하게 분리되는 안정한 물질을 선택한다.

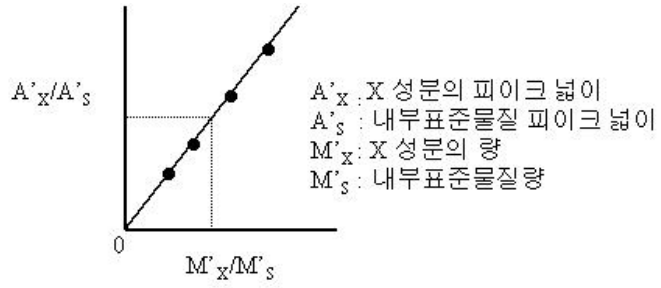

그림 6. 내부표준법에 의한 검량선

시료의 기지량(M)에 대하여 표준물질의 기지량(n)을 검량선의 범위 안에 들도록 적당히 가해서 균일하게 혼합한 다음 표준물질의 피이크가 검량선 작성 시와 거의 같은 크기가 되도록 도입량을 가감해서 동일조건하에서 크로마토그램을 기록한다. 크로마토그램으로부터 시료성분 피이크넓이(A'_X)와 표준물질 피이크 넓이(A'_s)의 비(A'_X/A'_s)를 구하고, 검량선으로부터 시료성분량(M'_X)과 표준물질량(M'_S)의 비(M'_X/M'_S)가 얻어지면

다음 식에 따라 함유율(X)을 산출한다.

$$X(\%) = \frac{\dfrac{M'_X}{M'_S} \times n}{M} \times 100$$

또한 피이크넓이 대신에 피이크높이를 사용하여도 좋다.
이 방법을 시료중의 각 성분에 적용하면 시료의 조성을 구할 수가 있다.

(5) 시료성분추가법(被檢性分追加法)

시료의 크로마토그램으로부터 시료성분 A 및 다른 임의의 성분 B의 피이크 넓이 a_1 및 b_1 을 구한다. 다음에 시료의 일정량 W에 성분 A의 기지량 $\triangle W_A$을 가하여 다시 크로마토그램을 기록하여 성분 A 및 B의 피이크넓이 a_2 및 b_2 를 구하면 K의 정수로 해서 다음 식이 성립된다.

$$\frac{W_A}{W_B} = K \frac{a_1}{b_1}$$

$$\frac{W_A + \triangle W_A}{} \quad a_2$$

$$\frac{W_A}{W_B} = K\frac{b_1}{b_2}$$

여기에서 W_A 및 W_B 는 시료 중에 존재하는 A 및 B 성분의 양, K는 비례상수이다. 위 식으로부터 성분 A의 부피 또는 무게 함유율 X(%)를 다음 식으로 구한다.

$$X(\%) = \frac{\triangle W_A}{\left(\frac{a_2}{b_2} \cdot \frac{b_1}{a_1} - 1\right) W} \times 100$$

주(7) $\triangle W_A$의 양은 a_2/b_2의 값이 1.2 ~ 2.0의 사이에 있도록 가하여야 한다.

10.3 정량치(定量値)의 표시방법

10.2에서 얻어진 정량치는 중량%, 부피%, 몰%, ppm등으로 표시한다.

10.4 검출한계(檢出限界)

검출한계는 각 분석방법에서 규정하는 조건에서 출력신호를 기록할때 잡음신호(Noise)의 2배의 신호를 검출한계로 한다.

10.5 정밀도의 판정(精密度判定)

각 성분의 분석결과에 대한 정밀도는 각 분석방법에 규정하는 기준으로부터 판정한다.

10.5.1 반복정밀도

동일인이 동일장치로 각 분석방법에 규정하는 횟수의 측정을 반복해서 시행할 때 그 결과의 차이가 허용차를 초과해서는 안된다.

10.5.2 재현성(再現性)

동일시료를 임의의 다른 분석실에서 각 분석방법에 규정하는 횟수의 측정을 할 때 평균치 차이가 허용차를 초과해서는 안된다.

11. 기재요령

가스크로마토그래프법에 의하여 정량분석을 할 때에는 다음과 같은 사항을 기재하여야 한다.

(1) 적용범위

대상시료 분석성분 및 그 농도 범위

(2) 시료

시료채취장치, 채취방법, 전처리 및 보존방법

(3) 장치

① 본체

사용한 분리관의 재질, 길이, 내경, 온도범위, 유로구성(流路構成)

② 검출기

검출기의 종류

③ 기록계

4.5에 규정한 이외의 것을 사용할 때는 그 특성을 명기한다.

④ 시료도입장치

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

⑤ 분리관 충전물질

충전물질의 종류 입도(粒度) : 담체의 전처리방법, 고정상액체의 농도(Wt%), 충전일자 및 6.2.2의 (3)에 규정한 방법 이외의 조제방법을 사용할 때는 그 방법을 명기한다. 여기서 충전물질의 입도는 그 크기가 한정되어 있지 않을 때에는 요구되는 분리능(分離能), 유지치(維持値)의 최대 최소치 등을 규정하고 이에 합치되는 대표예(代表例)를 명기한다. 이때에는 재특성의 시험방법도 명기되는 것이 좋다.

(4) 분석조건

① 온도

분리관오븐, 검출기오븐, 시료도입부

② 운반가스

종류, 단위시간당 유량

③ 시료도입

도입량, 분석(도입) 횟수

④ 기록지 이동속도

(5) 성분의 확인방법

대표적인 크로마토그램의 보기를 나타낼 것

(6) 정량법

① 정량방법의 종류

검량선이나 보정계수를 이용할 때는 그 검량선이나 보정계수를 보기로 나타낸다.

② 표준물질

종류, 순도및 혼합물일 경우에는 농도범위 및 그 조제방법을 명기한다.

(7) 분석결과의 표시

① 수치의 취급, 표시방법, 표시단위의 마무리방법

② 허용오차, 반복시의 정밀도, 재현정도 등을 명기한다.