

가스크로마토그래프를 이용한 배기가스의 농도분석

Exhaust Gas Analysis by Gas Chromatography

윤 재 건*
Jae - Kun Yoon

1. 서 언

연소공학에서 취급하는 모든 현상은 반드시 화학반응을 수반한다. 따라서 화학반응이 끝난 뒤의 생성물이 무엇인지 안다는 것은 중요하다. 그래야만 반응이 왜 일어났고, 어떠한 기구(mechanism)를 통하여 진행되었는지를 추론할 수 있기 때문이다. 특히 열기관(heat engine)에서는 배기가스의 성분은 연소효율과 직접 관련이 있고, 대기오염과 관련하여서는 배출되는 공해성분의 절대치가 중요하다.

본 기고에서는 농도분석에 사용되는 많은 측정장비 중에서 여러가지의 가스성분을 한번에 측정할 수 있고, 다른 전용가스분석기에 비하여 경제적인 가스크로마토그래프를 소개하고, 특히 탄화수소(hydrocarbon)계열의 연료를 사용하는 열기관의 배기가스분석에 국한하여, 적용예와 문제점을 검토하여 가장 최적의 가스크로마토그래프 운용조건을 찾는 데 도움이 되고자 한다.

2. 가스크로마토그래프법의 기본원리^{1,2)}

크로마토그래프는 기체 및 액체를 분리하는 방법의 총칭으로 고정상(stationary phase)과 이동상(mobile phase)으로 구성된다. 분석하

려는 시료는 이동상에 주입되어, 이 이동상이 고정상을 통과할 때 고정상으로의 용해, 흡착 그리고 분자화산 등에 의하여 성분별로 분리되어진다. 이러한 원리를 모형적으로 나타낸 것이 Fig. 1이다. 운반가스(carrier gas)가 분리관(column)을 흐르고 있을 때, 주사기 또는 밸브 등을 통하여 작은 양의 시료가스(sample gas)가 주입된다. 이 시료га스는 운반가스에 실려서 분리관으로 들어가게 된다. 시료가스의 여러성분들은 분리관 내의 충전제(column material)를 통과하는 시간이 제각각 다르기 때문에 분리관 출구에서는 시료가스가 분리되어 검출부로 들어가게 된다. Fig. 2에 가스크로마토그래프의 개략적인 장치도를 나타낸다. 이동상을 형성하는 운반가스로는 주로 헬륨, 질소 그리고 수소 등이 많이 사용된다. 운반가스의 선택은 시료가스와의 반응이 없어야 하며, 순수하고 손쉽게 얻을 수 있는 것이어야 한다. 특히 검출부에 손상을 입힐 가능성이 없는지를 검토하여야 한다. 주입구(injection port)는 주사기(syringe)를 사용하여 시료가스를 주입하는 구멍이다. 정량분석을 하여야 할 경우, 주사기보다는 Fig. 3과 같은 가스채취밸브(gas sampling valve)를 사용하는 것이 좋다. 그것은 시료의 양을 항상 일정하게 주입할 수 있기 때문이다. 고

* 국방과학연구소 선임연구원

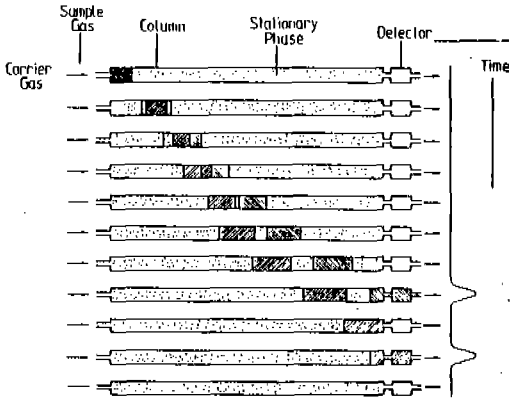


Fig. 1 Separation of the Sample Gas in Gas Chromatograph

열전도도검출기의 원리는 가스가 가열된 필라멘트를 지날 때, 필라멘트의 열손실을 검출하는 것이다. 측정계통도는 Fig. 4에 나타낸다. 감도를 지배하는 여러 인자들의 관계식은 다음과 같다.

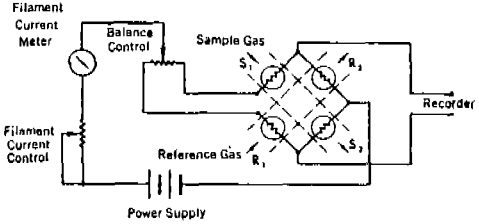


Fig. 4 Thermal Conductivity Wheatstone Bridge Circuit

$$S = K \cdot i^2 \cdot R \frac{(\lambda_c - \lambda_s)}{\lambda_c} (T_f - T_b)$$

S = sensitivity

K = constant dependent on geometry

i = filament current

R = filament resistance

λ_c = thermal conductivity of carrier gas

λ_s = thermal conductivity of sample gas

T_f = temperature of filament

T_b = temperature of detector block

위의 식을 보면, 필라멘트의 전류가 많이 흐를수록 감도가 크게 증가한다. 그러나 전류를 크게하여 사용하면 필라멘트의 수명이 짧아진다. 특히 운반가스 중에 불순물로 포함되는 산소나 시료가스 중의 과도한 양의 산소는 높은 온도의 필라멘트를 산화시키기가 쉽다. 따라서 연결부 등에서 산소가 섞여들지 못하도록 각별한 주의가 필요하고 운반가스의 산소를 제거하는 장치(oxitrap) 등을 설치하는 것이 바람직하다.

화염이온화검출기의 회로의 개요를 Fig. 5에 보인다. 수소화염에 의해서 시료가스를 이온화시켜 간극사이를 흐르는 전류의 양을 검출하는 방식이다. 감도는 열전도도검출기보다 100배정도 좋아서, ppm 단위의 미량의 성분들의 분석이 가능하지만 산소, 질소 및 이산화탄소 등과 같이 수소화염에서 이온화되지 않

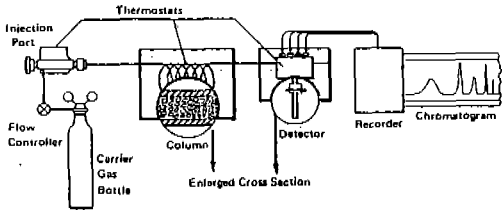


Fig. 2 Schematic Drawing of a Gas Chromatographic System

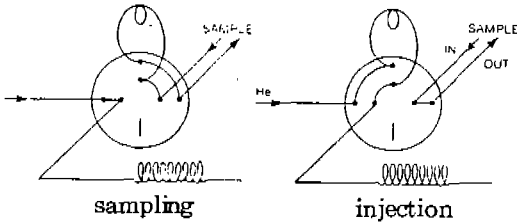


Fig. 3 Gas Sampling Valve

정상을 형성하는 분리관의 충전제는 어찌보면 가스크로마토그래프에서 가장 중요한 부분이라고 생각된다. 배기가스분석에 사용될 수 있는 충전제에 대하여는 4절에서 상세히 설명하고자 한다. 분리관에서 분리되어진 시료가스는 그 성분과 양에 따른 전기적인 신호로 변환되는데, 일반적으로 많이 사용되는 검출기는 열전도도검출기(Thermal Conductivity Detector, TCD)와 화염이온화검출기(Flame Ionization Detector, FID) 등이다.

는 성분들은 검출이 되지 않는다. 따라서 화염이온화검출기는 배기가스 중의 미연탄화수소의 분석에 적합하다.

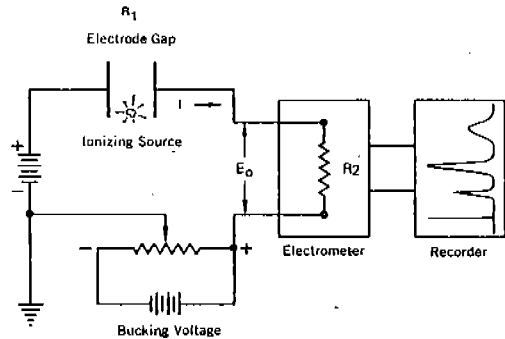


Fig. 5 Schematic Ionization Detector Circuit

3. 수분의 처리와 시료채취

배기가스에는 상당한 양의 수분이 포함되어 있게 마련이다. 수분이 문제되는 것은, 다른 가스와는 달리 상온에서 응축되어 시료의 부피가 줄어들 뿐 아니라, 응축된 물에 다른 성분들이 용해되어 정량분석을 어렵게 하기 때문이다. 또한 분자체(molecular sieve)와 같은 충전제의 활성도를 떨어뜨리고 다른 성분 피크와 간섭을 일으킨다. 따라서 채취프로브에서부터 가스크로마토그래프의 검출기부까지를 완전히 가열하여 시료가 분석되는 동안에 수증기의 응축이 일어나지 못하도록 하여야 한다. 이때의 가열온도는 보통 80℃ 이상이다. 이 방법은 이상적이기는 하지만, 분리관온도범위의 선택에 제한을 주고, 특히 시료 가스를 채취하는 장소와 분석하는 장소가 멀리 떨어져 있을 경우에는 시료온반응기를 사용해야 함으로 불가능하다.

다른 방법은 시료채취단계에서 시료로부터 수분을 완전히 제거시켜서 채취한 후, 성분을 분석하여 건농도(dry basis)값을 구하고 수분의 양을 계산하여 습농도(wet basis)로 환산하는 것이다. 수분의 제거방법은 찬 냉각수를 이용하는 water trap 방법³⁾과 건조제를 통해 시료가스를 흘려보내는 방법을 생각할 수 있다.

일반적으로 water trap 방법만으로도 대부분의 수분이 제거되지만, 건조제도 사용할 경우에는 다른 성분의 손실이 없도록 주의해야 한다. 실리카겔은 이산화탄소가 수분과 함께 흡착되므로 사용할 수 없다. 아직까지 확실히 안전하다고 판명된 건조제는 없으나, 다른 성분의 흡착을 최소로 줄이기 위해 표면적이 작은 건조제를 사용해야 하며, 수분층이 증가되지 않도록 자주 바꾸어주어야 하고, 가능한 한 작은 양을 사용해야 한다.

수분이 완전히 제거된 시료가스를 분석하여 얻은 농도값을 건농도라고 하며, 연료성분을 알고 있다면 쉽게 습농도로 변환할 수 있다. 탄화수소를 연료로 사용한 경우에는 연료중의 산소원자나 질소원자가 없기 때문에 배기가스 중의 산소와 질소원자는 순전히 산화제인 공기로부터 기인한 것이다. 공기중의 산소원자와 질소원자수의 비가 21대 78이므로, 배기가스중의 산소와 질소원자의 비도 이와 같아야 한다. 따라서 건농도로부터 수분의 농도를 계산할 수 있고, 이 수분의 농도를 감안하여 건농도를 보정하면 습농도가 된다. 이 방법은 간단하면서도 정제된 탄화수소를 연료로 사용할 경우에는 비교적 잘 맞는다.

4. 분리관의 충전제

여러가지 성분이 혼합되어 있는 시료가스가 분리관을 통과하면서 각각의 성분마다 다른 통과시간 때문에 가스가 분리되어 진다는 것은 앞에서 설명하였다. 여기서는 분리관 속에 충전되는 물질에는 어떤 것들이 있고, 대표적인 충전제의 분리능력과 한계 등을 알아보고자 한다.⁴⁾ 배기가스분석의 경우에는 분리관에 분자체(molecular sieve)나 다공성 고분자 물질(porous polymers)과 같은 고체를 채워서 사용하면 대부분의 가스를 분리할 수 있으므로, 여기서는 고체충진제에 관해서만 언급하고자 한다.

고체충진제의 머무름(retention) 특성은 입자의 물리적 구조와 가스분자의 상호작용에 관

계된다. 분자체의 경우, 분자체의 결정구조는 지름이 3~10 Å 인 미세한 동공(pores)을 포함하고 있고, 이것들은 입자를 통해 일련의 서로 연결된 터널을 형성하고 있다. 이런 동공에 들어간 작은 분자들은 쉽게 통과할 수 있지만 큰 분자들은 통과하기가 어려우므로 천천히 통과한다. 따라서 분리는 sieving 효과에 의한 것이며 보통 통과순서는 분자크기가 클수록 늦다. 실리카겔과 알루미나는 표면효과인 흡착에 의해 기체를 분리시킨다. 이런 흡착제들의 활성도는 분자체보다 떨어진다. 이것들은 보통조건하에서 산소, 질소 및 일산화탄소를 분리시키지 못하지만 더 큰 무기분자와 탄화수소를 적당한 시간내에 분리시킬 수 있다.

다공성 고분자물질의 머무름 메카니즘은 아직 충분히 알려져 있지 않으나 흡착 즉 표면효과, 기체의 고체에 대한 용해도, 혹은 몇가지 메카니즘의 혼합에 의한 것으로 생각된다. 이런 물질은 흡착충진제에서는 완전히 통과하지 못할 것으로 생각되는 기체나 액체를 분리시키고 통과시킨다.

분자체, 흡착제 및 다공성고분자물질의 세 종류의 고체충진제는 일련의 서로 다른 머무름특성을 가지고 있어, 이들을 사용하면 탄화수소와 헬륨으로부터 비등점이 낮은 액체까지 광범위한 종류의 가스를 분리시킬 수 있다.

1) 분자체(molecular sieves)

동공의 직경에 따라 여러 종류의 분자체가 사용되지만, 가장 널리 사용하는 것은 MS5A(동공크기: 5 Å)와 MS13X(동공크기:10 Å)이다. 이들의 분리능력은 서로 비슷하지만 주된 차이는 MS5A는 동공크기가 작기 때문에 대부분의 경우 머무름 시간이 길고 따라서 더 짧은 분리관을 사용해도 되며, 또한 MS5A는 동공크기가 더 일정하기 때문에 일반적으로 더 대칭적인 피크를 얻을 수 있다. MS5A가 유용하게 쓰이는 것은 상온보다 조금 높은 온도에서 6 ft 정도의 길이로 산소, 질소 및 일산화탄소를 완벽하게 분리시킬 수 있기 때문이다. 이런 가스를 분리시킬 수 있는 몇개

의 다른 충전제가 있지만, 분리관의 길이가 길거나 매우 낮은 온도에서 사용해야 하며, MS5A보다 일반적으로 만족할만한 분리를 얻지 못하며 쉽지 않다. MS5A를 사용한 예가 Fig. 6에 나와 있다. 4번피크(메탄)가 나온 3분 이후에 분리관의 온도를 높여주면 5번피크의 시간을 좀 더 앞으로 당길 수 있다. 각 성분들의 피크들이 서로 간섭을 일으키지 않는다면 분석시간을 짧게하기 위하여 가능한한 분리관의 온도를 높여주는 것이 바람직하다.

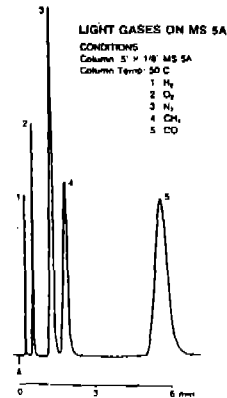


Fig. 6 Chromatogram using MS5A

이산화탄소의 경우, MS5A에 강하게 흡착되어 보통조건하에서 즉 산소와 질소를 분리시킬 수 있는 조건(50°C)하에서 3~4시간 후에 나온다. 만약 이산화탄소가 충분히 높은 농도로 존재하면 나중에 주입한 시료의 크로마토그램과 겹치게 될 것이다. 그러나 이산화탄소의 띠나비(band width)가 약 30분정도이므로 보통의 도표속도(chart speed)에서는 천천히 바탕선(baseline)이 변하게 된다. 따라서 분자체로부터 통과되어 나오는 이산화탄소 피크를 거의 볼 수 없기 때문에, 영구적으로 흡착되어 분자체의 활성도를 떨어뜨린다고 생각하기 쉽다. 실제로 분자체의 활성도가 떨어지는 것은 수분에 의한 것이며 이산화탄소와는 거의 관계가 없다. 운반가스와 주입된 시료가 스중의 수분에 의하여 분자체의 활성도가 천천히 떨어지므로 가끔 재활성화시켜야 한다.

분리관을 재활성화시키려면 250 °C에서 하룻밤 놔두어 흡착된 수분을 제거시키거나, 급히 사용하고자 할 때에서 350 °C에서 운반가스를 흘려주면서 약 4 시간정도 놔두면 된다.

2) 다공성 고분자물질

구슬모양으로 된 여러 종류의 다공성 고분자물질은 대부분의 가스 및 비등점이 낮은 액체를 보통조건하에서 분리할 수 있으며, 상온 이하의 온도에서는 긴 분리관을 쓰면 분자체와 거의 같은 분리도 얻을 수 있다. 다공성 중합체도 제조과정에서 남은 가벼운 유기물질이나 흡착된 물질을 제거하기 위하여 conditioning을 하는데 보통 사용가능 최고온도(종류에 따라 190~250 °C)보다 약 20 °C 낮은 온도에서 운반가스를 흘려주면서 2~3 시간 가열하는 방법으로 한다. 주로 많이 사용되는 것은 chromosorb와 porapak이 있는데, 가스분석의 관점에서 보면 몇가지 예외를 제외하고는 같은 가스를 같은 순서로 분리시킨다는 점에서 이 두가지는 성질이 거의 비슷하다. Fig. 7과 8에 porapak과 chromosorb이 사용된 경우를 예로 보였다. 상온이상의 온도조건에서는 산소와 질소가 분리안되는 것이 다공성 고분자물질의 가장 큰 단점이다. 분자체의 결

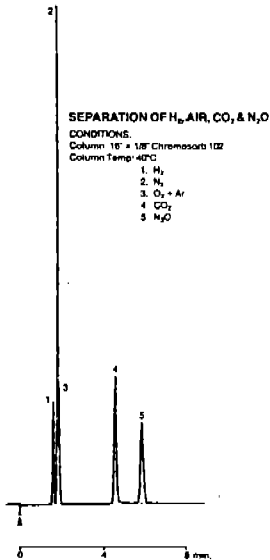


Fig. 7 Chromatogram using Chromosorb 102

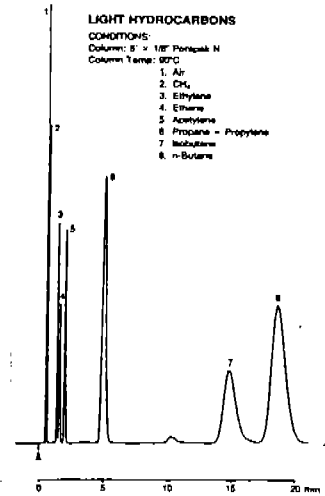


Fig. 8 Chromatogram using Porapak N

점인 이산화탄소분리에는 다공성 고분자물질이 훨씬 유리하다.

3) 실리카겔과 알루미나

여러등급의 실리카겔흡착제가 있으며 가스 크로마토그래프에서 유용하게 사용되는 것은 Davison grade 12이다. 다른 등급의 실리카겔은 다른 특성을 가지고 있으므로 같은 등급의 실리카겔을 사용하는 것이 중요하다. 실리카겔에 수분이 흡착되면 활성도가 떨어지나 분자체만큼 심하지 않으며, 재활성화시키는 것이 훨씬 용이하다. 크로마토그래프가 개발된 초기에는 실리카겔이 많이 사용되었지만 지금은 대부분 다공성 고분자물질로 대체되었다. 그러나 다공성 고분자물질이 가지고 있지 않은 몇가지 특성을 실리카겔이 가지고 있다. 실리카겔 분리관에서 이산화탄소의 머무름시간은 상당히 길어 에탄이 나온 뒤에 나오므로, 분리관의 길이조절(balancing)을 쉽게 할 수 있으므로 multi-column system에 종종 사용된다. 또한 수분이 거의 비가역적으로 흡착이 되므로 수분의 꼬리끌기에 의한 간섭을 피할 수 있다. 다공성 고분자물질에서는 일산화탄소와 공기를 분리시키려면 저온이 필요하지만, 실리카겔로 충전한 긴 분리관을 사용하면 쉽게 분리시킬 수 있다(Fig. 9).

SEPARATION OF H₂, AIR, CO,
CO₂ & HYDROCARBONS
CONDITIONS:
Column 18' x 1/8" Silica Gel
Column Temp 80°C

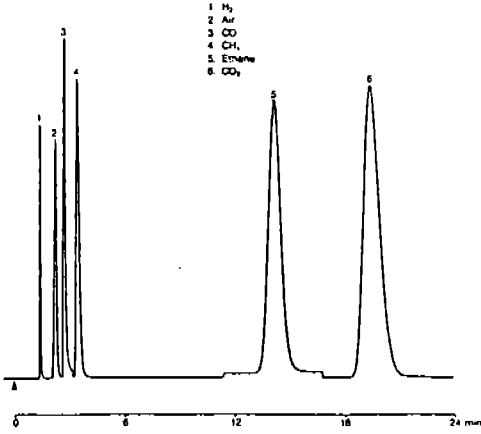


Fig. 9 Chromatogram using Silica Gel

UNSATURATED HYDROCARBONS

CONDITIONS:
Column: 5' x 1/8" Alumina F-1
Column Temp: 80°C

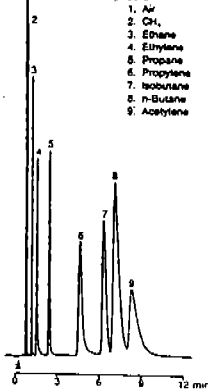


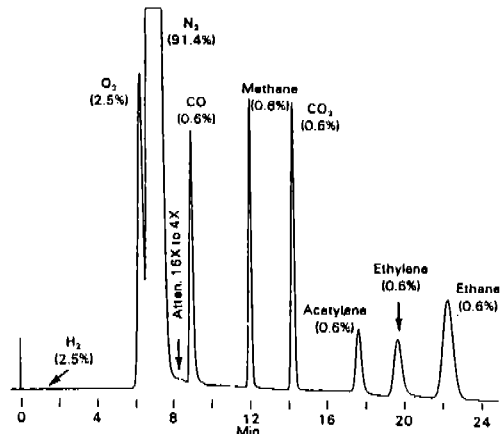
Fig. 10 Chromatogram using Alumina

실리카겔과 마찬가지로 알루미나도 거의 다공성 고분자물질로 대체되었다. 알루미나의 가장 중요한 특성은 불포화탄화수소의 머무름시간에 있다. 그 분리능력은 등급의 종류와 활성화시키는 과정에 따라 변하며, 오랜 시간동안 더 높은 온도에서 활성화시킬 수록, 포화탄화수소와 불포화 탄화수소의 분리도가 증가된다. 일반적으로 200 °C에서 약 2시간 정도 활성화시키면 에탄과 에칠렌, 그리고 노말부

탄과 아세틸렌을 충분히 분리시킬 수 있다. (Fig. 10) 에칠렌 중의 저농도 에탄을 분석하려면 에탄이 먼저 나와야 하나, 다공성 고분자물질을 사용하면 에칠렌이 먼저 나오고 에탄이 뒤에 나와 에칠렌과 겹쳐 분석이 어렵다. 이산화탄소는 알루미나에 매우 강하게 흡착되며 측정할 수 없을 정도로 천천히 나온다.

4) Carbosieve™ 5)

앞절에서 살펴보았듯이 분자체는 O₂, N₂, CO의 분리가 좋은 반면, CO₂의 분석이 어렵고, 다공성 고분자물질인 chromosorb은 CO₂의 분리가 쉬운 대신 O₂와 N₂의 분리가 보통조건하에서는 불가능하다. H₂, O₂, N₂, CO, CH₄, CO₂를 한개의 충전제로 분리해낼 수 있다면, 자주 많은 분석을 해야할 경우 시간을 절약할 수 있을 것이다. carbosieve™를 사용하면 이것이 가능하다. Fig. 11에 carbo-sieve를 사용한 경우를 예로 보였다. Fig. 11을 보면 35 °C에서 7분을 유지한 후에 분리관의 온도를 32 °C/min로 225 °C까지 올리는 것을 알 수 있다. 냉동장치가 부착된 column oven이 아닌 경우에 225 °C까지 가열되었던 oven이 35 °C로 냉각되기 위해서는 보통의 실험실 온도조건에서 어렵고, 가능하다더라도 많은 시간이 필요하다. 또한 분석시간 역시 CO₂ 퍼크까지만을 보더라도 15분의 시간이 필요

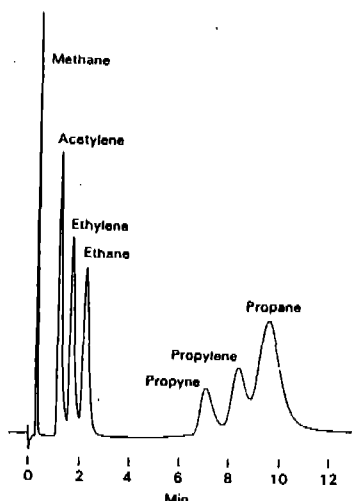


100/120 Carbosieve S-II, 10' x 1/8" SS, Col. Temp.: 7 min. at 35°C, then to 225°C at 32°C/min., Flow Rate: 30ml/min., He, Det.: thermal conductivity, (150mA, 16X/4X on range 0.5mV), Sample: 0.6ml, vol. % indicated on figure.

Fig. 11 Chromatogram using Carbosieve S

하다. 결국 한번에 분리가 가능한 반면, 그 한번의 분석에 훨씬 많은 시간이 소요된다. 또한 산소가 1%미만으로 될 경우에는 질소피크에 묻혀서 Fig. 11의 온도조건에서는 산소의 분석이 불가능하다.

결론적으로 가스크로마토그래프에 냉각장치가 부착되어 있다면, carbosieve를 사용하는 것도 괜찮다. 산소와 질소가 분리될때까지의 온도를 10°C 정도로 유지하고, 이산화탄소까지 나오는데 약 20분 정도의 분석시간이 소요되지만, 1번의 시료주입으로 주요관심성분의 농도분석이 가능하기 때문이다. Fig. 12는 carbosieve를 사용하여 탄화수소를 분석한 예다. Fig. 12를 Fig. 7과 비교해볼 때, 어느 경우 모두 분리는 양호하지만, carbosieve의 경우 프로판피크가 나오는데 10분정도 걸리고, porapak은 5분정도가 소요된다. 따라서 탄화수소만의 분석에는 다공성 고분자물질이 빨리 분석할 수 있다.



60/80 Carbosieve G, 5' x 1/8" SS, Col. Temp.: 145°C to 195°C at 6°C/min. and hold 5 min., Flow Rate: 50ml/min., N₂, Det.: TCD (16 x 10⁻¹² AFS), Sample: 1.0ml approx. 15ppm each component (30ppm propane) in N₂.

Fig. 12 Chromatogram using Carbosieve G

5. 두개의 분리관 사용법(multi-column system)

앞절에서는 몇가지 충전제들의 특성과 분리

능력을 알아보았다. carbosieve를 제외하고는 한번의 작동으로 O₂, N₂, CO, CO₂의 분리를 얻을 수 없었다. carbosieve 역시 냉각장치가 달린 가스크로마토그래프가 아니라면 산소와 질소의 분리가 양호하지 못하다. 이 절에서는 두개의 분리관을 사용하여 한번에 O₂, N₂, CO, CO₂의 분리를 해낼 수 있는 분리관의 구성방법에 대해서 알아보고자 한다.

1) 직렬연결분리관사용법(columns in series-across-detector)

Fig. 13과 같이 2개의 분리관을 배열하여 사용하는 방법을 SAD(series across detector) 방법이라고 부른다. 보통 두개의 다른 종류의 분리관을 사용하고, 한 분리관은 크로마토그래프 밖에 나와 있을 수도 있으므로 inside-outside system이라고도 한다. Fig. 14의 예에서 porapak N와 MS5A를 SAD방법으로 연결시켜 H₂, O₂, N₂, CO₂의 혼합가스를 분리하였다. 기록기의 영점을 중간에 맞춰 극성을 변화시키지 않고 양과 음의 피크가 모두 나오도록 하였다. porapak 분리관에서는 공기와 수소가 분리되고 이산화탄소가 MS5A에 비해 짧은 시간내에 유출되지만, 이 분리관을 질소와 산소를 분리시키지 못한다. 시료가스를 주입후, TCD의 A쪽에서 porapak을 거쳐 나온 수소와 공기가 검출되며, MS5A를 지나 산소와 질소가 분리되고 수소와는 분리가 더된다.

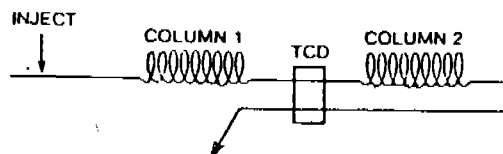


Fig. 13 Columns in Series-Across-Detector

TCD의 B쪽을 지나면 음의 피크가 나오며 마지막으로 porapak을 지나 이산화탄소가 유출되어 TCD의 A에서 양의 피크가 나타나며 이산화탄소는 MS5A로 들어가 거의 비가역적으로 흡착된다.

이 방법을 사용하기 위해서는 두 분리관을 통과하여 나온 피크가 서로 겹치지 않도록 분리관의 길이를 조절해야 한다. 만약 MS5A분

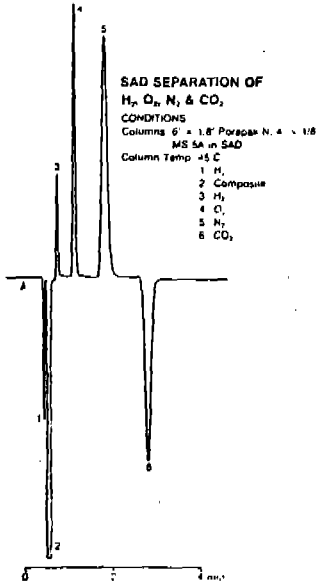


Fig. 14 Chromatogram using SAD

리관의 길이가 4 ft 대신 6 ft 를 사용하면 질소가 늦게 나와 이산화탄소와 겹치게 된다. 이 방법의 단점은 검출기의 극성을 바꿔주어야 하며, 분리관 2 (MS5A)에 이산화탄소가 흡착되어 몇시간 후에 천천히 유출되기 때문에 뒤에 분석하는 시료와 겹치게 된다. Fig. 15와 같이 4-port 밸브를 연결시키면 이런 무거운 성분 (CO₂, H₂O)들을 밖으로 빼어낼 수 있다. 가벼운 성분(O₂ + N₂)이 MS5A로 들어간 후 밸브를 vent 위치로 돌리면, 보조운반가스(He)가 MS5A를 통해 흘러 가벼운 성분을 분리시킨다. vent line에 있는 restrictor(needle valve 또는 capillary tube)를 조절하여 MS 5A와 같은 압력손실을 주도록 하면, 보조운반가스가 바로 MS5A에 들어가도 유량의 변화에 의한 영향을 줄일 수 있다.

2) 병렬연결분리관 사용법(parallel columnn)

Fig. 16과 같이 두 분리관을 병렬로 연결시키는 방법이 있다. 분리관에 Tee를 사용하여 두 끝에 각각 연결시킨 다음 검출기의 한쪽에 연결시킨다. 시료가스는 입구의 Tee에서 둘로 나뉘어지며, 분리되는 비는 반드시 1:1일 필요가 없고, 표준가스로 검정하므로 분리되는

비를 알 필요도 없다. 검출기로 들어가기 전에 두 분리관에서 나온 가스가 합쳐지므로 어떤 종류의 검출기도 사용할 수 있어 SAD 방법과 같이 꼭 TCD일 필요가 없다.

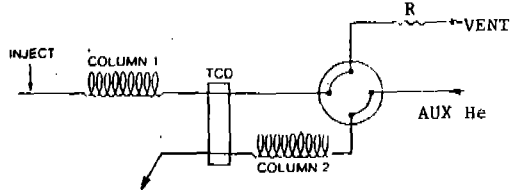


Fig. 15 Protection of Column 2 in SAD

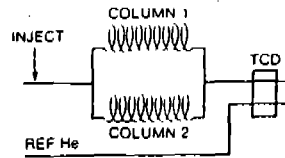


Fig. 16 Columns in Parallel

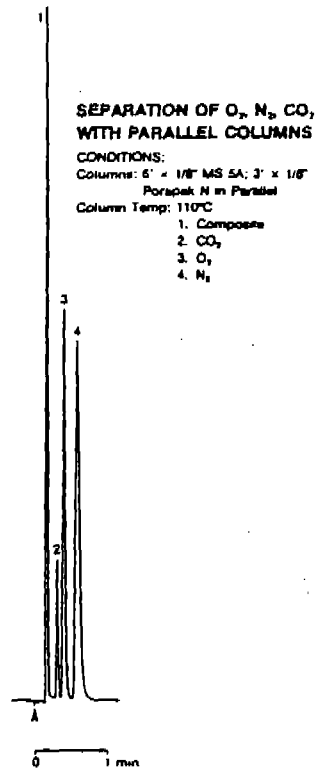


Fig. 17 Chromatogram using Parallel Columns

Fig. 17은 3 ft의 porapak N와 6 ft의 MS 5A를 Fig. 16과 같이 연결시켜 산소, 질소, 이산화탄소를 분리한 것이다. 산소와 질소의 합쳐진 피크가 먼저 나오고, 그 뒤에 이산화탄소가 porapak 으로부터 분리되어 나오며 그 다음에 산소와 질소가 MS5A로부터 분리되어 나온다. 분리관의 길이나 온도 등을 변화시켜 줌으로써, 주된 성분이 마지막에 나와 농도가 작은 성분이 겹치지 않고 분리되도록 유출순서를 바꿔줄 수 있다.

지금까지 설명한 방법을 한개의 분리관으로 해결하는 방법이 최근에 제품화된 것이 있다. Fig. 18과 같은 이중구조의 분리관이 alltech 회사를 통하여 판매되고 있다. CO, CH₄, CO₂, O₂, N₂의 분리만을 위한 CTR1[®] 분리관이 그것이다. CTR1 분리관을 사용한 예를 Fig. 19에 보인다.

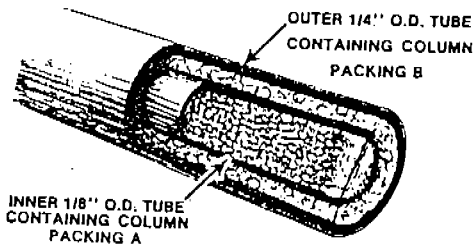


Fig. 18 Cut-away View of CTR Column

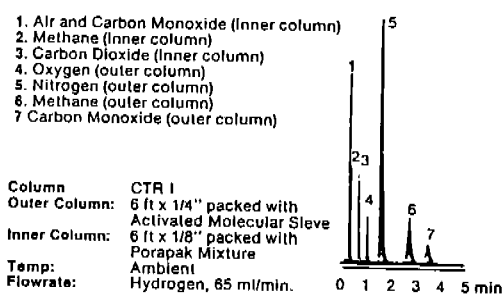


Fig. 19 Chromatogram using CTR1 Column

6. 결 언

본고에서 검토한 바에 따르면 최소한 2번의 작동으로 배기가스성분의 대부분을 분석할

수 있다. 화염이온화검출기를 사용하여 미량의 미연탄화수소를 분석하고, 열전도도검출기를 사용하여 안정가스(CO₂, O₂, N₂, CO 등)를 분석한다. 탄화수소분석의 경우 여러가지 분리관이 모두 가능하다. 안정가스분석의 경우 1개의 분리관을 사용할 경우는 냉각장치를 갖춘 가스크로마토그래프와 carbosieve 분리관을 사용해야 한다. 2개의 분리관을 사용할 경우에는 직렬연결방법이나 병렬연결방법을 선택할 수 있다. 병렬연결방법은 회색효과가 있기 때문에 감도면에서는 직렬연결방법이 더 좋다고 판단된다. 그러나 가스크로마토그래프의 구조상 직렬연결이 어렵다면, CTR1 분리관의 사용으로 문제점을 해결할 수 있다고 본다.

가스크로마토그래프법은 새로운 분리관 충전제의 개발과 4-port 이상의 밸브들의 적용으로 무궁무진한 분석방법의 가능성을 보여주고 있다. 그러나 아직도 많은 성분을 한번에 분리해내기에는 여러가지 문제점을 안고 있다. 따라서 분석하고자 하는 성분에 가장 적합한 분리관과 온도조건의 선택이 중요하다. 한번의 시료가스주입이나 하나의 크로마토그래프를 사용하여 시료가스중의 모든 성분을 분리하여 정량분석을 하는 것이 항상 가능한 일은 아니라는 것을 기억해야 한다.

참 고 문 헌

1. H. M. McNair & E. J. Bonelli, Basic Gas Chromatography, Varian Co., 1969.
2. 이광우의 4 인, 가스크로마토그래프법의 개론, KSRI-ET-39, 한국표준연구소, 1981.
3. 윤재건, 선화화염의 일산화질소생성에 관한 실험적 연구, 석사학위논문, 한국과학기술원, 1983.
4. 이광우의 3 인, 가스크로마토그래프법에 의한 가스분석, KSRI-ET-40, 한국표준연구소, 1983.

5. Supelco Chromatography Catalog 27, 1989. p. 31.
6. Alltech Associates Chromatography Catalog, 1987. p. 66.
7. 이광우외 3인, 고급가스크로마토그래프법, KSRI-ET-65. 한국표준연구소, 1984.