

유기용제의 분석법

가톨릭의대
이 광 목

환경중의 유기용제를 분석하는데 쓰이는 방법은 대개 가스검지관법, 분광광도분석법, 가스 크로마토그래피법(gas chromatography, GC)인데 이중에서도 가스 크로마토그래피법이 가장 널리 쓰이게 되었다.

그러나 유기용제의 종류가 많고 GC 분석법의 조건설정이나 조작법, 시료의 조제등이 대상물질에 따라 달라서 여기에서 구체적인 분석법이나 조작법을 확립적으로 설명할 수는 없다. 다만 일반적인 분석법의 원리, 측정조건과 조작법을 설명하여 GC를 사용하는데에 참고가 될까 하여 간단히 설명하고자 한다.

1. 원리

GC를 설명하기전에 우선 Chromatography를 설명하기로 한다. Polland의 식물학자 Tswett가 綠葉의 성분인 녹색의 클로로필을 석유 에텔에 녹이고 이 용액을 침강성 탄산칼슘을 채운 유리관에 흘렸더니 녹색의 클로로필은 탄산칼슘의 상층에 흡착되어 석유벤진만 밑으로 흘러내린다는 것을 발견하였고 계속 흘러내렸더니 상층의 녹색대가 다시 분리되어 황색의 흡착대가 밑에 형성되는 것을 보았다(1906). 그래서 이러한 일로 색이 있는 그림이 나타난다고 하여 색(chrom)과 기록(graphy)이라는 단어에서 chromatogram이란 말이 유래되었다고 한다. 간단히 말해서 크로마토그래피는 혼합물의 각성분이 흡착제에 흡착되는 정도가, 다른 점을 이용한 혼합물의

분리 법이다. GC는 이 크로마토그래피의 일종으로서 고정상(stationary phase)의 분리제를 칼람용관에 충전하고 이동상(mobile phase)으로서 기상(gas phase, 흔히 Carrier gas)을 사용하여 혼합물을 이동 분리하는 방법을 GC라 한다.

고정상으로 고상(固相)을 사용하고 시료의 흡착평형에 의하여 분리하는 방법을 氣-固 크로마토그래피라 하고 고정상으로 液相(고체擔體에 고비점 액체를 스며들게 한 것)을 사용하여 氣-液分配平衡에 의하여 분리하는 방법을 氣-液 크로마토그래피라 한다.

氣-固GC분석법은 표면활성과 비표면적이 큰 흡착제의 입자를 유리 또는 스테인레스스틸관에 충전한 칼람을 고정상으로 사용한다. 칼람유입구로부터 칼람내로 도입되는 시료중의 각성분은 흡착제에 대한 각각의 친화성에 따라 흡착평형을 이루고 이동상(移動相, carrier gas)에 따라 이동하기 때문에 그 이동속도가 달라서 칼람유출구에 도달하는 시간이 서로 다르다. 이 현상으로 성분들이 분리되고 분석된다.

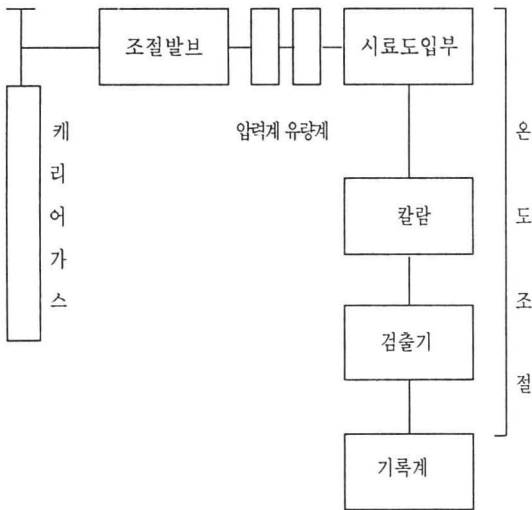
氣-液GC는 표면을 활성화한 다공질의 내열성의 고체입자를 담체(擔體)로 하여 여기에 증발하기 쉬운 액체를 coating한 것을 고정상으로 하여 사용한다. 시료중의 각성분은 칼람내에서 고정상의 액상과 기상간에 분배평형을 유지하면서 이동하게 된다. 액상에 대한 분배는 성분에 따라 다르기때문에 그 결과 칼람내에서의 이동속도가 다르며 따라서 칼람의 유출구까지 도달하는 동안에 성분이 분리된다. 액상으로는 극성이

다른 여러가지 물질이 사용되는데 그 다양성때문에 이용범위가 넓다. 요즘은 Capillary column이 쓰이는 수가 많다. 이것은 유리 또는 석영 capillary의 내벽에 액상성분을 코팅 또는 화학 결합시켜 도포(塗布)한 칼람을 말하며 용도에 따라서는 분리능이 아주 뛰어나서 보급이 활발하여 졌다.

이와같이 분리된 성분은 여러가지 방법으로 동정되고 검출기에 의하여 정량된다(뒤에설명).

2. GC의 개요

GC의 기본적 구성은 다음과 같다.



1) 칼람

GC에서 가장 중요한 부분이다. 칼람의 한쪽은 시료도입부에서 다른 한쪽은 검출기에 접속시킨다. 그리고 이것은 정확히 온도가 조절되는 恒溫空氣槽중에 있게 된다. 이것은 氣-固, 氣-液간의 평형이 온도에 따라 다르기때문에 온도를 조절하기 위한것이다. 또 시료성분이 低沸點인 것과 高沸點의 것이 있을때는 항온조의 온도를 변화시키면서 분리하여야 할 때가 있기 때문이기도 하다. 요즘의 GC는 double column식이 많다. 이것은 한쪽을 대조로 사용하여 base line을 보정하기 위한 것이다.

칼람은 대개 유리나 스테인레스스틸이 사용되

는데 표면활성이 적은 것이 필요할 때는 테프론이 쓰이기도 한다. 칼람의 선정이 중요한데 산업위생분야에서 사용할때는 미국의 NIOSH에서 권장하고 있는 대상물질별 칼람이 있으므로 이를 참조하기 바란다. 혹은 GC분석에 관한 전문서적을 참고 하거나 칼람제조회사와 상의하는 것이 좋다. 일반적으로 담체를 산이나 알카리 또는 특수 시약으로 처리하는데 이는 담체의 표면이 활성을 가지면 시료성분을 흡착하여 결과가 좋지 않기때문이다. 칼람의 담체표시에 무처리한 것은 NAW, 산으로 처리한 것은 WAW, DMCS HMDS라 표시된것은 silane과 같은 특수 시약처리를 뜻한다. 또 액상의 선택은 주로 극성성질과 내열성을 고려하여 선택되는데 역시 측정대상성분의 극성과 분석시의 칼람온도등을 고려하여 적절히 선택되어야 한다. 초보자인 경우 전문가의 도움이 필요하며, 가장 중요한 것은 NIOSH의 방법에 따르는 것이다.

2) 시료도입부

칼람에 시료를 도입하기 위해서 마이크로시린지로 일정량의 기체나 액체를 도입하는 부분이다. 그래서 칼람과 캐리어가스 유입구의 접속 부분에 연결되어 있는데 실리콘고무제의 septum을 끼우는 도입구와 도입된 시료를 기화하기 위한 항온조로 되어 있다. 이 도입구의 온도는 칼람온도와는 별도로 조절할 수 있도록 되어 있으며 대상물질에 따라 실험자가 설정(표준방법에 제시되어 있음)하게 되어 있다.

3) 검출기

칼람에 의하여 분리된 시료성분을 검출하는 검출기는 칼람의 유출구에 접속되어 있으며 칼람槽와는 별도의 항온조에 의하여 일정온도로 유지할 수 있게 되어 있다. 이것은 칼람에서 유출되는 기체가 검출부에서 냉각 응축되어 검출기에 부착하여 검출기가 오염되어 잡음(noise)이 생기는 것을 방지하기 위한 것이다. 따라서 일반적으로 검출기의 온도는 칼람온도보다 약간 높게 책정한다. 검출기는 여러가지 원리가 이용되

고 있어서 그 종류도 많다. 흔히 쓰이는 것을 들어보면 다음과 같다.

① 열전도도 검출기(thermal conductivity detector, TCD)

캐리어가스와 대상물질의 열전도도의 차를 이용한 검출기로서 물질선택성이 없어서 널리 사용된다. 그러나 감도가 높지 않은 것이 단점이다. 그래도 요즘은 비교적 감도가 높아진 것이 개발되었다. 열전도도는 일반적으로 분자량이 적은 기체일수록 높기때문에 캐리어 가스로 수소나 헬륨이 쓰인다. 가장 오래된 보편적인 검출기이다.

② 수소염이온화 검출기(Flame ionization detector, FID)

수소와 공기를 검출기에 공급하여 불을 붙이고 여기에 칼람에서 유출되는 성분을 도입하여 이온화시켜 검출기내의 전극간의 이온전류를 검출하는 방법이다. 따라서 수소불꽃중에서 연소하는 물질만이 검출된다. 대부분의 유기화합물이나 무기화합물중의 수소화물은 검출되나 난연소성이거나 불연소성의 유기물인 할로젠화합물이나 산화물에 대해서는 감도가 낮다. 또 무기산화물은 검출되지 않는다. 일반적으로 검출감도가 높고 응답이 직선인 범위가 넓어 작업환경측정에서 가장 흔히 쓰인다.

③ 전자포획형검출기(electron capture detector: ECD)

검출기에 내장되어 있는 동위원소(⁶³Ni)로부터 방출되는 β 선을 캐리어가스에 조사하여 이때 발생된 이온과 전자간의 전자전류의 변화를 이용하는 검출기이다. 대상물질이 검출기에 들어가면 전자와 결합하게되고 따라서 전류가 감소하게 된다. 이 감소량을 검출하는 것이다. 그러므로 전자친화력이 강한 물질에 대해 감도가 높다. 따라서 할로젠을 함유하는 유기물의 검출이 잘 되는데 응답직선범위가 넓지 않다.

④ 염광광도검출기(flame photometric detector: FPD)

수소염을 이용하는 FID와 같은 것인데 FID보다 수소의 양이 많고 환원염을 사용하는 것이 다르다. 인이나 유황화합물이 수소염중에서 특수한 색광을 발생하기 때문에 광학 필터를 통과시켜 그 강도를 광전자증배관으로 검출하는 flame분광광도법이다. 따라서 인과 유황화합물의 검출에 감도가 높다.

⑤ 염열이온검출기(flame thermionic detector: FTD)

알칼리 열이온검출기라고도 한다. 수소염중에서 칼륨이나 루비듐등의 알칼리염을 가열하고 여기에 질소나 인을 함유하는 화합물을 접촉시키면 그 일부가 열이온화하여 결과적으로 알칼리금속의 이온이 증가한다. 이 때의 이온전류의 증가를 검출하는 것이다. 인화합물의 검출에 쓰인다.

⑥ 광이온화검출기(photoionization detector :PID)

자외선을 조사하여 대상물을 이온화하여 이온전류를 검출하는 것이다. 조사하는 자외선의 에너지는 사용하는 램프에 따라 9.5eV에서 11.7eV의 것이 시판되고 있다. 이 에너지로 이온화되는 물질이 검출되는데 모든 유기물과 무기물의 수소화합물질이 고감도로 검출된다. 그러나 무기화합물중 산화물은 검출되지 않는다.

4) 캐리어 가스

캐리어 가스로서는 질소, 헬륨, 알곤 수소등의 불활성가스가 쓰인다. 캐리어 가스는 안정된 일정유량으로 칼람을 통과시켜야 한다. 따라서 규정된 압력과 유량조절을 잘 지켜야 한다.

5) 기록계

검출기의 출력을 기록하는데에 쓰인다. 기록된 gas chromatogram으로부터 시료의 각성분에 대해서 保持時間(retention time), peak의 높이, peak의 넓이를 구하여 정성또는 정량분석을 행한다. 요즘은 자료처리장치가 이용되고 있다.

실제분석조작에 대해서는 다음으로 미룬다.