

휴대용 기체 크로마토그래피/광이온화 검출기 시스템의 개발

金萬九* · 沈智媛 · 李東洙† · 李龍根†

강원대학교 자연과학대학 환경학과

†연세대학교 이과대학 화학과

(1993. 10. 4 접수)

Development of Portable Gas Chromatography/Photoionization Detector System

Man Goo Kim*, Jee Hee Shim, Dong Soo Lee†, and Yong Keun Lee†

Department of Environmental Science, Kangwon National University,

Chuncheon 200-701, Korea

†Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received October 4, 1993)

요 약. 기체시료 채취기와 짧은 모세관 컬럼(내경 0.32 mm, 길이 3 m), 광이온화 검출기 및 진공펌프로 구성되어, 컬럼의 출구 압력이 대기압보다 낮은 압력에서 조작되는 휴대용 기체 크로마토그래피 시스템을 개발하였다. 컬럼의 규격은 Golay식을 이용한 계산 결과를 기초로 선택하였으며, 조작압력비(컬럼입구와 출구압력비)는 1.03~1.2의 범위가 적절하였고, 이 조건에서 0.87~4.63 ml/min의 컬럼유량을 얻을 수 있었다. 구경이 다른 3개의 튜브로 구성된 기체시료 채취기는 자동으로 기체시료를 직접 컬럼에 빠른 속도로 반복하여 도입할 수 있으며 좋은 재현성을 나타내었다. 컬럼출구 압력이 대기압 이하에서 조작되며 짧은 모세관 컬럼을 사용하는 기체 크로마토그래피는 최적 컬럼유량이 일반적인 크로마토그래피보다 커 신속한 분석이 가능하며, 40초 이내에 *m*-xylene과 *o*-xylene의 바탕선 분리가 가능하였다. 시스템의 분리능력에 영향을 주는 인자는 시료 채취시간, 컬럼의 길이와 내경 및 조작압력비였고, 벤젠 유도체들을 사용하여 이들의 영향을 검토하였다.

ABSTRACT. The portable gas chromatography system was developed which was consisted of ambient vapor sampler(AVS), short capillary column(3 m long, 0.32 mm i.d. GC(SCCGC), photoionization detector (PID) and vacuum pump which was operated at subambient pressure. The selection of capillary column was based on the theoretical calculation from Golay equation. The pressure ratio of column inlet and outlet appropriated between 1.03 and 1.2 in the system. The available column flow were 0.87~4.63 ml/min at the pressure ratios. The AVS consisted of three concentric tubes and enables rapid, repetitive introduction of vapor samples directly into capillary column and showed good reproducibility. The subambient column outlet pressure with PID resulted in a significant increase in the optimum column flow, permitting rapid analysis. The baseline separation of *m*-xylene and *o*-xylene was able to within 40 second with the system. Parameters affecting the column resolving power were sampling duration, column length and diameter, and the pressure ratio. Effects of these parameters were investigated using benzene derivative compounds.

서 론

대부분의 분석시료는 현장에서 시료를 채취하여 실험실로 운반하여 분석되고 있다. 그러나 시료의

채취 또는 운반과정에서 분석대상물질이 용기에 흡착, 휘발 및 화학반응의 진행 등으로 인하여 시료의 손실 및 변질을 초래할 수 있다. 이와함께 지하 기름

탱크나 산업폐기물 매립지, 독성 화학물질이나 기름의 유출이 가능한 장소 등에서는 긴급한 상황에 빨리 대처할 수 있도록 신속한 분석이 필요하며, 대기질 등 환경감시가 필요한 장소에서 연속적인 모니터링이 가능한 장치 등 현장에서 직접 시료를 분석할 수 있는 방법의 필요성이 증가함에 따라 휴대용 분석장치 및 이동실험실 개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다². 현장분석에 이용되기 위한 기기의 조건으로서는 높은 감도, 빠른 응답속도 및 소형이며 특히 전력의 소모가 적고 값이 싸야한다. 최근에 대기압보다 낮은 압력에서 운전되는 검출기에 부착하여 사용할 수 있는 기체 시료 채취기(Ambient Vapor Sampler, AVS)가 개발되어 실린지 등 기계적인 조작없이 기체시료를 검출기에 도입 가능하게 되었다⁴. Meuzelaar 등은 AVS 장치를 Mass Spectrometer⁵, Ion Mobility Spectrometer에⁶⁻⁸ 응용하여 휴대용 분석장치를 개발하였다.

수메터의 짧은 모세관 컬럼을 사용하는 GC는 신속한 혼합물의 분리방법으로 널리 사용되고 있다⁹⁻¹⁰. 특히 컬럼 출구를 대기압 이하로 조작하면 일반 GC보다 더욱 신속하고 분리능력도 향상되는 장점이 있고^{11,12}, 컬럼에서 시료 봉우리의 넓어짐이 줄어들어 검출기의 감도 역시 증가하며, 열적으로 불안정한 물질이나 극성이 강한 물질의 분리에 매우 유용하다⁹⁻¹¹.

본 연구에서는 기체시료 채취기(AVS)와 짧은 모세관 컬럼 GC(SCCGC) 및 대기압 이하의 압력에서 작동이 가능하며, 응답속도가 빠른 광이온화 검출기(PID)로 구성된 휴대용 CG를 개발하였다. 이와함께 대기압 이하의 조건에서 얻을 수 있는 모세관 컬럼의 분리능력을 계산하여 SCCGC를 최적화하였으며, AVS-SCCGC/PID 시스템의 분리능력에 관계하는 인자들의 영향을 검토하였다.

이론적 배경

AVS-SCCGC/PID에서는 SCCGC의 컬럼길이 및 내경과 조작 압력은 크로마토그래피의 분리능력과 분석시간 및 시료의 검출농도한계에 서로 경쟁적으로 영향을 주고 있기 때문에 크로마토그래피의 분리이론을 이용하여 SCCGC의 조건을 최적화하였다.

계산에 이용된 Golay 식은¹³ 이론단 높이(H)를 이동상 기체의 선속도(U_i)의 함수로 표시되며 다음과 같다.

$$H = [B_i/U_i + C_{m,i}U_i]f_1 + C_s U_i f_2 P \quad (1)$$

$$B_i = 2D_{m,i}$$

$$C_{m,i} = \frac{(11k^2 + 6k + 1)r^2}{24(k+1)^2 D_{m,i}}$$

$$C_s = \frac{2kdf^2}{3(k+1)^2 D_s}$$

여기서, $D_{m,i}$ 는 컬럼 입구의 압력하에서 이동상 물질의 확산계수, k 는 분석물질의 용량인자, r 는 컬럼의 내경, d_f 는 정지상 두께, D_s 는 정지상에서 분석물질의 확산계수이며, P 는 컬럼의 조작압력비로

$$P = \frac{P_i}{P_o} = \frac{\text{컬럼 입구 압력}}{\text{컬럼 출구 압력}}$$

이며, Giddings¹⁴와 James-Martin¹⁵의 압력저하 보정인자는 다음과 같다.

$$f_1 = \frac{9(P^4 - 1)(P^2 - 1)}{8(P^3 - 1)^2} \quad (2)$$

$$f_2 = \frac{3(P^2 - 1)}{2(P^3 - 1)} \quad (3)$$

또 주어진 조작압력비(P)에서 이동상 기체의 선속도(U_i)는 다음과 같다.

$$U_i = \frac{r^2(P_i^2 - P_o^2)}{16\eta L P_i} \quad (4)$$

여기서, L 은 컬럼의 길이, η 는 이동상 기체의 점성도이다.

식 (1)에 식 (4)를 대입하면 주어진 압력하에서 이론단 높이(H)를 컬럼길이(L)와 내경(r)의 함수로

$$H = \left[\frac{B_i 16\eta L P_i}{r^2(P_i^2 - P_o^2)} \right] f_1 + C_{m,i} \left[\frac{r^2(P_i^2 - P_o^2)}{P_i 16\eta L} \right] f_1 + C_s \left[\frac{r^2(P_i^2 - P_o^2)}{P_i 16\eta L} \right] f_2 \frac{P_i}{P_o} \quad (5)$$

와 같이 유도되며, $dH/dL=0$ 와 정지상이 얇은 모세관 컬럼을 사용할 때 이론단 높이에 미치는 C_s 항의

기여가 5% 이하이므로¹² 이를 무시하면 최적 컬럼 길이(L_{opt})는

$$L_{opt} = \frac{(11k^2 + 6k + 1)^{1/2} P_i^3 (P^2 - 1)}{64\sqrt{3}(k+1)D_m \eta P^2} \quad (6)$$

로 주어진 컬럼내경과 조작 압력조건에서 최소 이론단높이(H_{min})를 얻을 수 있는 컬럼길이를 나타내고 있다.

분석 소요시간(t_r)은 식 (7)과 같고,

$$t_r = \frac{L(k+1)}{U} \quad (7)$$

U 는 이동상 기체의 평균 선속도이며 길이(L)과 반경(r)의 식으로 나타내면 다음과 같다.

$$t_r = \frac{16(k+1)\eta PL^2}{(P_i^2 - P_o^2)r^2} \quad (8)$$

이론단수(N)는 $N=L/H$ 의 관계식에서 얻어지므로, 이론단수(N)를 컬럼길이(L), 반경(r), 분석소요시간(t_r) 및 유량(dV/dt)의 함수로 나타내면 다음과 같다.

$$N(L, r) = \frac{L^2 r^2}{\alpha L^2 + \beta r^4} \quad (9)$$

$$N(t_r, r) = \frac{2D_m r^2 t_r}{\alpha [2D_m r t_r + (k+1)\beta r^4]} \quad (10)$$

$$N((dV/dt)_o, r) = \frac{\pi^2 (P^2 - 1)^2 P_i^2 r^4}{[\pi^2 (P^2 - 1)^2 P_i^2 \alpha^2 + 256\eta^2 P^4 \beta (dV/dt)_o^2]} \quad (11)$$

여기서,

$$\alpha = \frac{32D_m \eta P_i^2 P^2}{P_i (P^2 - 1)}$$

$$\beta = \frac{(11k^2 + 6k + 1)P_i^3 (P^2 - 1)}{384(k+1)^2 D_m \eta P^2}$$

(dV/dt)_o는 컬럼입구에서 이동상 기체의 유량이다. SCCGC의 조건을 최적화하기 위한 관계식의 계산 (컬럼내경, 컬럼길이, 분석시간 및 컬럼유량)은 386 컴퓨터와 Sigma plot(Jandel Scientific) 그래픽 소프트웨어를 사용하였다.

실 험

AVS-SCCGC/PID 시스템은 Fig. 1에 나타난 것과 같이, 기체 시료 채취기(AVS), 짧은 모세관 컬럼 GC(SCCGC)와 광이온화 검출기(PID) 및 진공펌프의 네 부분으로 구성되어 있다.

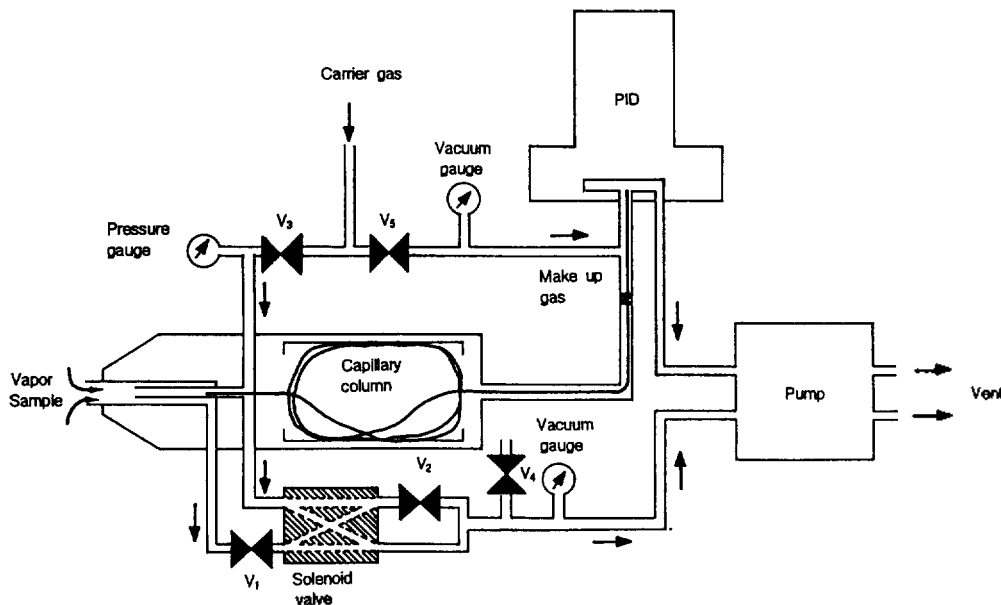


Fig. 1. Schematic diagram of AVS-SCCGC/PID system.

기체 시료 채취기. 기체 시료 채취기는 Fig. 1의 앞부분에 나타낸 것과 같이 구경이 다른 3개의 튜브와 솔레노이드밸브 및 솔레노이드 밸브의 유로를 일정시간 동안 변경할 수 있는 펄스타이머로 구성되어 있다. 솔레노이드밸브의 유로는 시료분석시 상, 하의 평행한 유로를 취하고, 시료도입시는 교차된 유로를 갖게 된다. 시료분석시 각 유로의 유량은 밸브 1의 유로(바깥튜브)를 통해 110 ml/min, 밸브 2의 유로(중간튜브)를 통해 10 ml/min 유량이 되도록 조절한다. 밸브 3의 유로를 통해서 중간튜브와 모세관 컬럼 유량의 합보다 5 ml/min 정도 많은 약 20 ml/min의 불활성 기체를 공급한다. 그러면 모세관 컬럼과 밸브 2의 유로에 공급되고 남은 여분의 불활성기체 5 ml/min는 중간튜브를 거슬러서 흐르므로 기체시료가 중간 튜브로 유입되는 것을 차단하여 모세관컬럼(SCCGC)에는 불활성기체만이 흐르게 된다. 기체 시료를 채취할 때는 펄스타이머에 지정한 시간 동안 솔레노이드밸브의 유로가 바뀌므로 바깥 튜브의 유로는 밸브 1과 2에 의하여 저항을 받아 10 ml/min 이하의 기체시료가 흐르게 되고 중간튜브의 유로는 밸브에 의한 저항이 없으므로 100 ml/min 이상의 기체시료가 흐르게 된다. 그러므로 밸브 3의 유로를 통해 공급되는 20 ml/min의 불활성 기체가 중간튜브로 유입되는 기체시료를 차단하지 못하게 되어 모세관 컬럼으로 기체시료가 도입된다. 자세한 작동원리 및 구조는 이미 보고된 문헌에 기술되어 있다. 본 실험에서는 제일 안쪽 튜브로 모세관 컬럼(0.32 mm i.d.), 중간튜브는 길이 50 mm 내경 0.53 mm인 모세관 컬럼을 사용하였으며, 바깥 튜브는 길이 30 mm, 내경 1 mm, 외경 3 mm인 테프론 튜브를 사용하였다. 솔레노이드밸브는 DC 12 V용 4방 밸브(K4M series, Honeywell skinner valve division)를 사용하였다. 시료의 도입량은 솔레노이드밸브의 유로 변경시간에 의하여 조절되며 40 msec~4 sec 사이를 20단계로 조절이 가능한 펄스타이머를 제작하여 사용하였다.

짧은 모세관 컬럼 GC 모듈. 내경 0.32 mm, 길이 3 m인 모세관 컬럼(SPB-5, 0.25 μ m film thickness, Supelco)을 길이 8 cm, 너비 3 cm인 알루미늄 카트리지에 감아 넣고, 이를 길이 142 mm, 외경 38 mm, 내경 24 mm의 알루미늄 실린더 안에 장착시켰다.

알루미늄 실린더는 반으로 절단하여 분해 결합이 가능하도록 하였으며 앞부분에는 AVS, 뒷부분에는 SCC 카트리지를 장착시킨 후 육각너트를 이용하여 결합하였다. 시료의 휘발성 정도에 따라, AVS에 시료가 응축되는 것을 방지하고 SCCGC의 온도를 조절하기 위하여 알루미늄 실린더 외부에 원통형 히터(B1J1A6-A12, Watlow, St. Louis) 달아 컬럼온도를 등으로, 실온에서 200°C까지 조절할 수 있게 하였다.

SCCGC 모듈과 광이온화 검출기 및 진공펌프의 연결. 광이온화검출기(Model Pi-52-02A, HNU System Inc.)는 가로 120 mm, 세로 120 mm, 높이 200 mm인 알루미늄 통 위에 정착시키고, SCCGC 모듈을 수평으로 연결하였다. 알루미늄통의 내부에도 히터(8532C, Watlow, St. Louis)를 설치하여 PID 접속부 및 SCCGC 모듈 외부로 도출된 컬럼을 가열할 수 있게 하였다. AVS와 SCCGC의 컬럼 유량은 DC 2 volt용 복식 진공펌프(Model 2233U006S, Faulhaber, Germany)를 사용하였다. 펌프의 한쪽은 PID의 시료 배출구에 테프론관을 이용하여 연결하였으며, 컬럼과 PID 연결부 중간에 make-up 기체 유로를 설치하여 make-up 기체의 유량을 변화시켜 컬럼출구의 압력을 조절하였다. Make-up 기체는 질소를 사용하였고 유량계, 미세조정밸브(B-SS2, Nupro)와 진공계(Nisshin, Japan)를 이용하여 make-up 기체의 량과 컬럼출구의 압력을 측정하였다. 펌프의 다른 쪽은 테프론튜브를 사용하여 AVS의 배출구와 연결하였으며, 유로 중간에 purge용 밸브 4와 진공계를 설치하여 AVS의 출구 압력을 조절하였다.

표준 시료 제조장치. 실험에 사용된 각 농도의 기체시료들은 Junsei사의 특급시약을 이용하여 만들었다. 6 ml의 유리병에 시약을 1 ml 넣고 20°C로 평형을 유지시킨 Headspace 기체를 실린지 펌프(Model 22, Harvard Apparatus)로 회석장치에 주입하여 각 농도의 기체시료를 제조하였다. 회석장치는 테프론관으로 제작하였으며, 회석기체는 실리카겔과 활성탄트랩으로 정제한 질소를 사용하였다.

결과 및 고찰

짧은 모세관 컬럼 기체 크로마토그래피(SCCGC)의 최적 조건. Fig. 2는 인접한 두 성분의 봉우리를

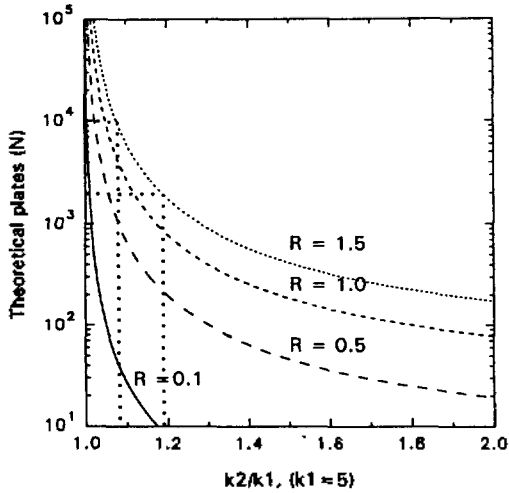


Fig. 2. Relationship between column resolving power (as expressed by the number of theoretical plates) and the resolution of two adjacent GC peaks as a function of their relative solubility in the liquid GC phase.

분리하는데 필요한 분리능(컬럼의 이론단수)과 봉우리가 인접한 정도를 나타내는 값(GC 컬럼의 정지상에 분배되는 두 물질의 비)과의 관계를 보여주고 있다. 매우 인접한 두 봉우리를 분리하기 위해서는 많은 이론단수(긴 컬럼)와 필요하지만 대부분의 혼합물 분리 특히 주종 물질을 검색하는 단계의 환경시료 분석에는 그다지 많은 이론단수가 필요하지 않다. 10000 정도의 이론단수를 가지면 분배비가 1.08인 두 성분의 봉우리를 바탕선 분리($R=1.5$)할 수 있고, 2000 정도의 이론단수로도 분배비의 비가 1.18인 두 성분의 봉우리를 바탕선 분리($R=1.5$)할 수 있음을 알 수 있다. 즉, 수천에서 만 정도의 이론단수를 얻을 수 있는 짧은 모세관 컬럼을 사용하여도 환경시료 중에 공존하는 대부분의 혼합물을 검색할 수 있을 정도로 분리하여 검출기에 도입하는 것이 가능하다고 사료된다.

컬럼 출구의 압력이 대기압보다 낮은 조건에서 기체 크로마토그래피는 일반적으로 10 m 이상의 긴 컬럼을 사용하는 일반적인 GC에서는 이용되지 않지만, 컬럼의 길이가 5 m 이하인 컬럼을 사용하는 GC에서는 이동상 기체의 확산계수가 증가하는 컬럼 출구압력이 대기압인 조건보다 이동상 기체의 최적

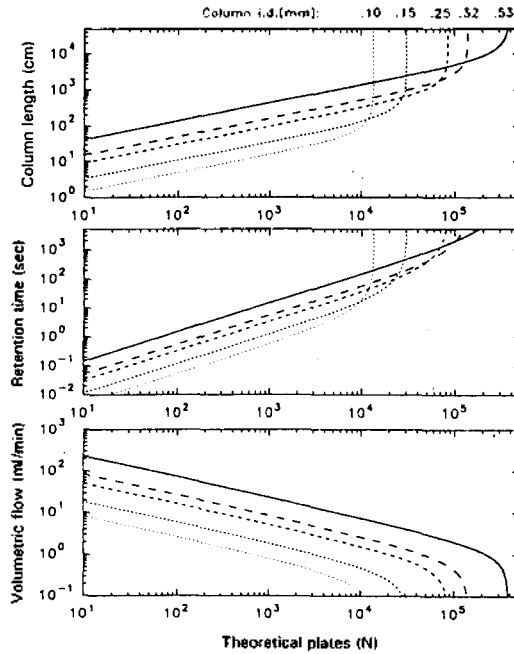


Fig. 3. Theoretically completed curves illustrate column resolution (theoretical plates) as a function of column length and diameter. Retention time and volumetric flow are shown against resolution. Curves are calculated for nitrogen and vacuum outlet; $k=5$, $P=1.2$.

유량이 크게 증가하므로 컬럼의 분리능의 저하없이 신속한 분석을 할 수 있는 장점이 있다. 그러므로 휴대용 GC나 빠른 물질이동이 필요한 GC 등에 매우 유용하게 사용될 수 있다. 컬럼의 출구 압력이 대기압인 일반적인 GC에서는 이동상 기체의 최적 유량이 컬럼의 내경과 이동상 기체의 종류에 의해서 결정된다. 그러나 컬럼 출구 압력이 대기압 이하인 GC에서는 같은 내경의 컬럼에서도 길이에 따라 압력보정인자 f 가 달라지므로 이동상 기체의 최적 유량은 기체의 종류, 컬럼의 내경과 길이 및 조작압력비에 의해서 변화한다. Fig. 3은 압력비(P_0/P_c)가 1.2 인 조건에서 $k=5$ 인 물질에 대하여 이동상 기체로 질소를 사용했을 때 GC 컬럼으로 널리 사용되고 있는 5가지 내경의 컬럼에 대한 이론단수, 컬럼유량, 분석시간, 컬럼길이간의 관계를 나타낸 것이다. 컬럼의 내경이 0.10, 0.15 mm인 경우 1 m 이하의 컬럼으로도 이론단수 10000 정도를 얻을 수 있었고,

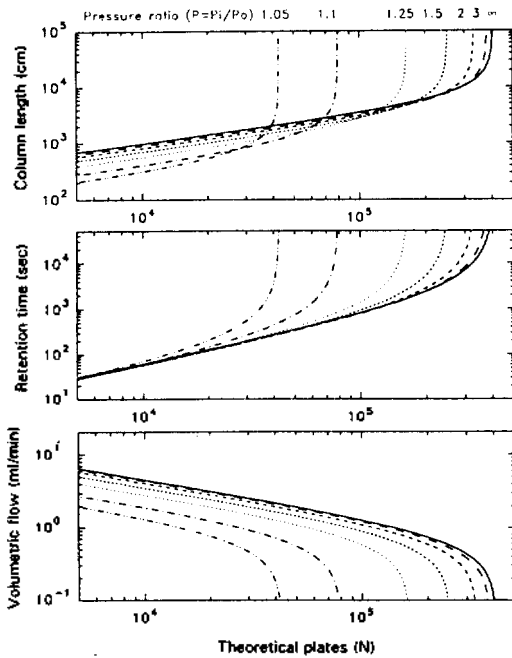


Fig. 4. Calculated curves illustrating the effect of changes in the pressure ratio P . Curves are calculated for nitrogen, $k=5$ and the column i.d. is fixed at 0.32 mm.

분석시간도 10초 이내로 짧았으나 컬럼유량이 1 ml/min 이하였다. 그러므로 이들 컬럼은 AVS로 많은 시료를 분석컬럼에 도입할 수 없어 조작압력비가 1에 가까운 SCCGC에는 적당하지 않다. 반면 내경이 0.53 mm인 컬럼은 충분한 컬럼유량을 얻을 수 있으나 수천 정도의 이론단수를 얻기 위해서는 10 m 정도의 컬럼길이 필요하였다. 특히 내경 0.53 mm인 용융 실리카 모세관 컬럼의 경우 부러지지 않고 원형으로 구부릴 수 있는 최소 반경이 약 80 mm이므로 큰 컬럼 카트리지가 필요하여 장치의 소형화에도 문제점이 있었다. 내경 0.32 mm인 컬럼은 2~3 m 정도 길이로 $k=5$ 인 물질을 수십초 정도에 분석할 수 있으며 4.63 ml/min(실측치 4.53 ml/min)의 컬럼유량을 얻을 수 있어 AVS-SCCGC/PID에 가장 적합한 컬럼으로 사료된다.

Fig. 4는 $k=5$ 인 물질에 대하여 내경 0.32 mm인 컬럼을 사용하였을 경우 조작압력비의 변화가 이론단수와 분석시간, 컬럼길이, 컬럼유량에 미치는 영향을 나타내고 있다. 각 조작압력비에서 얻을 수 있는

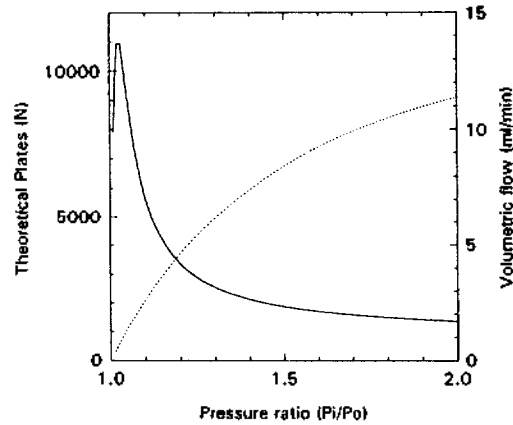


Fig. 5. Effect of column pressure ratio on theoretical plates (—) and column flow (····). WCOT column 3 m long, 0.32 m i.d., $k=5$.

최대 이론단수는 최적 컬럼길이(L_{opt})에서 얻을 수 있으며, 그 이상으로 긴 컬럼을 사용하여도 이론단수는 증가하지 않는다. 수십 미터의 긴 컬럼을 사용할 경우는, 조작 압력비가 2 정도까지, 압력비의 증가에 따라 이론단수와 컬럼유량이 증가하고 분석시간이 단축되어 컬럼 성능이 효과적으로 향상되는 것을 알 수 있으나, 높은 조작압력비에서는 압력비가 증가하여도 컬럼 성능의 향상은 기대할 수 없다. 한편, 2~3 m의 짧은 컬럼을 사용하는 경우는 긴 컬럼의 경우와는 반대로 낮은 압력비에서 더 많은 이론단수를 얻을 수 있다. 그러나 낮은 조작 압력비에서는 컬럼유량이 작아지므로 저농도인 시료의 분석시에는 컬럼분리능과 함께 시료의 도입량도 고려하여야 한다.

Fig. 5에 25°C에서 이동상 기체로 질소와 길이 3 m, 내경 0.32 mm 컬럼을 SCCGC에 사용할 경우 $k=5$ 인 물질을 기준으로 조작압력비의 변화에 따른 이론단수(N)와 컬럼유량과의 관계를 나타내었다. 압력비 1.01~2 사이에서 얻을 수 있는 컬럼유량은 0.3~11.4 ml/min였다. 그리고 최대 이론단수($N=11000$)를 얻을 수 있는 조작압력비는 $P=1.03$ 이었으며, 이때 컬럼유량은 0.87 ml/min였다. 압력비 1.03 이상에서는 이론단수가 급격히 감소하여 압력비 1.2에서는 이론단수가 3500 정도로 감소하였으며, 압력비 1.5 이상에서는 이론단수 1900 정도로 거의 변화가 없었다. 그러므로 검출기 뒤에 진공펌프를

Table 1. Repeatability of ambient vapor sampler for various concentration of *m*-xylene

Concentration (ppb)	Peak area ($\mu\text{V}\cdot\text{sec}$)	RSD (%)
100	401	9.15
200	827	7.25
500	4,064	5.40
1,000	10,225	6.13
10,000	141,032	1.49

부착하여 컬럼의 출구압력을 대기압 이하로 유지시키는 본 시스템의 경우 전력소모와 컬럼의 성능을 함께 고려하면 조작압력비는 1.03에서 1.2 사이가 적당하다고 사료된다.

시료 주입시간과 조작압력비가 분리능에 미치는 영향. *M*-xylene을 회석장치로 사용하여 100 ppb부터 10 ppm 사이 5가지 농도로 제조하여 AVS-SC-CGC/PID로 414 ms 동안 시료를 도입하여 얻은 작동도에서의 봉우리 면적과 상대 표준편차를 Table 1에 나타냈다. 100 ppb에서는 9.15%, 10 ppm에서는 1.49%의 상대 표준편차를 보여, 가스타이트 실린지를 이용하여 시료를 주입하는 것보다 재현성 있는 결과라고 사료된다. 더욱이 펄스 타이머의 슬레노이드 유로변경 펄스 간격을 분석 소요시간에 맞추어 조절하면 본 시스템으로 기체 시료의 연속 모니터링이 가능하며, 고농도의 시료도 회석하지 않고 시료채취 펄스시간을 짧게하여 검출기의 직선 응답범위 안에 해당하는 시료량을 주입할 수 있다.

Table 2에 AVS에 의한 시료주입 시간이 짧은 모세관 컬럼의 분리능에 미치는 영향을 나타내었다. 조작압력비 $P=1.15$ 에서 500 ppb의 *m*-xylene과 *o*-xylene의 혼합기체를 940 ms 동안 주입하였을 때 두 봉우리는 바탕선 분리계 가까운 $R=1.40$ 을 얻었으며, 2350 ms 동안 시료를 주입하면 두 봉우리의 분리도(R)는 1.01로 감소하였으며, 4230 ms 동안 주입한 경우 0.98로 감소하였다. 시료 주입시간이 길어지면 컬럼으로 주입되는 시료의 절대량이 증가하여 봉우리의 높이와 면적도 함께 증가하지만, 3m의 짧은 컬럼을 사용한 본 시스템은 봉우리의 머무름 시간이 일반적인 모세관 GC에 비해 매우 짧다. 그러므로 시료 주입시간이 용출되는 시료 봉우리의

Table 2. Effect of sampling time on column resolving power between *m*-xylene and *o*-xylene

Sampling time (msec)	Resolution
940	1.40
1,410	1.35
1,880	1.29
2,350	1.21
2,820	1.13
3,290	1.10
3,760	1.03
4,230	0.98

바닥 나비(시료 주입시간 폭+분석 컬럼에서 시료의 확산폭)에 미치는 영향이 긴 컬럼을 사용하는 GC 보다 크다. 그러므로 대기압 이하의 컬럼출구 압력과 짧은 컬럼을 사용하는 GC에서 컬럼의 분리능을 높이기 위해서는 AVS와 같은 신속하고 재현성 있는 시료 주입 장치가 필요하다.

본 시스템의 조작압력비(컬럼 입구와 출구의 압력비)는 펌프의 작동전압과 검출기의 make-up 기체의 유량으로 조절이 가능하다. 그러나 make-up 기체의 유량을 조절하여 컬럼 출구압력을 조절하는 방법이 펌프의 작동 전압을 변화시키는 것보다 간단하며 검출기의 응답 특성도 향상시킬 수 있다. 일정한 진공펌프의 조작하에서(무 부하시 300 ml/min 흡인) PID의 make-up 기체 유량을 0, 3.8, 10.4, 16.4, 13.0, 32.6, 42.5, 51.2, 62.5, 75.1 ml/min로 하여 얻을 수 있는 조작압력비는 각각 $P=1.19, 1.17, 1.16, 1.14, 1.13, 1.11, 1.09, 1.07, 1.04, 1.03$ 이었다. 시스템의 조작압력비 변화가 *m*-xylene과 *o*-xylene의 분리능에 미치는 영향을 Fig.6에 나타냈다. 시료 도입시간은 940 ms로 일정하게 하였으며, 압력비는 1.03에서 1.19 사이에서 변화시켰다. 압력비가 증가하면 식 (4)에 나타난 것과 같이 컬럼유량이 증가한다. 그러므로 일정한 시간 동안 컬럼으로 도입되는 시료 량이 증가하므로 봉우리의 세기는 증가한다. 그러나 두 봉우리의 머무름 시간 차이는 조작압력비 $P=1.03$ 에서 11.1초, 조작압력비 $P=1.19$ 에서는 4.8초로 짧아졌다. 또 두 봉우리의 분리도는 조작압력비 $P=1.03$ 에서 $R=1.67$ 이었으나, $P=1.04, 1.07, 1.09, 1.13, 1.14, 1.17, 1.19$ 에서의 분리도는 각각 $R=1.55,$

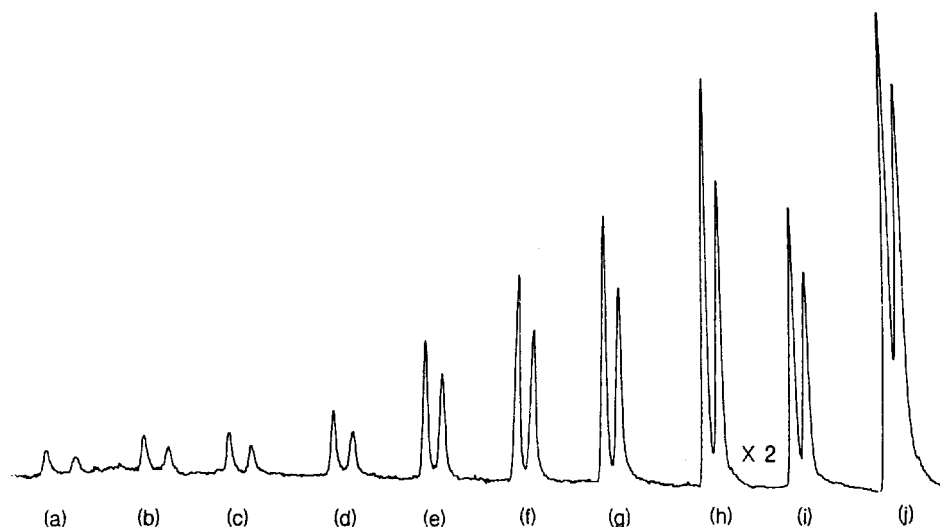


Fig. 6. Variation of AVS-SCCGC/PID chromatogram of *m*-xylene and *o*-xylene mixture with column pressure ratio ($P=P_i/P_0$). P of each chromatogram is (a) 1.03, (b) 1.04, (c) 1.07, (d) 1.09, (e) 1.11, (f) 1.13, (g) 1.14, (h) 1.16, (i) 1.17, (j) 1.19.

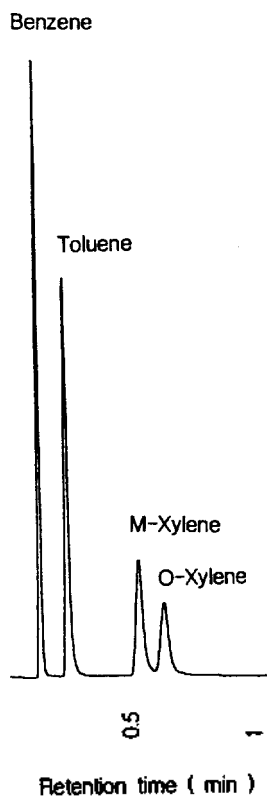


Fig. 7. Typical chromatogram of an aromatic mixture obtained by AVS-SCCGC/PID system. SPB-5 column 3 m long, 0.32 mm i.d., $P=1.12$.

1.53, 1.52, 1.45, 1.42, 1.32, 1.25, 1.14, 0.91로 압력비가 증가할수록 분리도는 감소하였다. 이는 Fig. 5에 내경 0.32 mm, 길이 3 m의 컬럼에서 조작압력비는 1.03 이상으로 증가시키면 컬럼의 이론단수가 감소하는 결과와 잘 일치하는 것을 알 수 있다.

AVS-SCCGC/PID의 분석예. 압력비 1.12에서 각 1 ppm의 벤젠, 톨루엔, *m*-xylene, *o*-xylene 혼합시료를 AVS-SCCGC/PID로 분리하여 얻은 크로마토그램을 Fig. 7에 나타내었다. 시료 도입시간은 940 ms, 컬럼온도는 실온에서 등온분석하였다. 벤젠의 머무름 시간은 8초였으며 톨루엔, *m*-xylene, *o*-xylene의 머무름 시간은 각각 15초, 31초, 37초로 수십초 안에 이들 네 성분의 분리가 가능하였다.

이와 같이, 3 m의 짧은 모세관 컬럼을 이용하고 대기압 이하의 압력에서 조작되는 본 시스템은 자동으로 기체시료를 채취할 수 있으며, 낮은 컬럼온도에서도 신속한 분리가 가능하고, 검출기의 make-up 기체량으로 조작압력비를 간단히 조절할 수 있었다. 그리고 짧은 모세관 컬럼의 분리능력은 컬럼의 길이와 내경 이외에도 시료 주입시간과 조작압력비에 영향을 받았으나, 간단한 계산으로 컬럼의 분리능력을 예측할 수 있어 분석조건을 쉽게 최적화시킬 수 있게 되었다.

본 연구는 1992년도 교육부 기초과학육성연구비 (RSRI-92-331)의 지원에 의한 것이며 이에 감사드리는 바입니다.

인 용 문 헌

1. Keith, L. H. *Environmental Sampling and Analysis: A Practical Guide*; Lewis Publishers: U. S. A., 1991; p 26.
2. Glass, D. *Am. Environ. Lab.*, Feb, 1991, 26.
3. Newman, A. R. *Anal. Chem.* 1991, 63, 641A.
4. Arnold, N. S.; McClennen, W. H.; Meuzelaar, H. L. C. *Anal. Chem.* 1991, 63, 299.
5. Neuzelaar, H. L. C.; Urban, D. T.; Arnold, N. S. *Proc. 1990 Conf. on Chem. Def. Res.*; Aberdeen Proving Grounds, M.D., 1992, 315.
6. Meuzelaar, H. L. C.; Dev. Testing of an Integrated Gas Chromatography/Ion Mobility Spectrometry System, Final report to US Army Research Office, Contract No. DAAL03-86-D-0001, Nov., 1990.
7. Snyder, A. P.; Harden, C. S.; Brittain, A. H.; Kim, M. G.; Arnold N. S.; Meuzelaar, H. L. C. *Am. Lab.* 1992, 24, 32B.
8. Snyder, A. P.; Harden, C. C.; Brittain, A. H.; Kim, M. G.; Arnold, N. S.; Meuzelaar, H. L. C. *Anal. Chem.* 1993, 65, 299.
9. Hail, M. E.; Yost, R. A. *Anal. Chem.* 1989, 61, 2401.
10. Trehly, M. L.; Yost, R. A.; McCreary, J. J. *Anal. Chem.* 1984, 56, 1281.
11. Trehly, M. L.; Yost, R. A.; Dorsey, J. D. *Anal. Chem.* 1986, 58, 14.
12. Schutjes, C. P. M.; Leclercq, P. A.; Rijks, J. A.; Cramers, C. A. *J. Chromatogr.* 1984, 289, 163.
13. Cramers, C. A.; Leclercq, P. A. *CRC Reviews in Analytical Chemistry* 1988, 20, 117.
14. Giddings, J. C.; Seager, S. L.; Stuchi, L. R.; Stewart, G. H. *Anal. Chem.* 1960, 32, 867.
15. James, A. T.; Martin, A. J. P. *Biochem. J.* 1952, 50, 679.