

■ 최신 실험기자재 정보<1>

초임계 유체 크로마토그래피시스템

金 宅 濟

〈경기대학교수·화학/분자운영자문위원〉

초임계 유체(SF, Supercritical Fluid)를 크로마토그래피의 이동상(mobile phase)으로 사용하는 것은 1962년 Klesper, Corwin, Turner에 의해서 검토되기 시작하였으며 80년대에 들어와서야 정밀부품의 개발 등과 더불어 크게 각광을 받기 시작했다. SFC의 급격한 발달은 81년 Novotny와 Lee 등에 의해 개발된 Capillary supercritical fluid chromatograph에 기인하였고 거의 같은 시기에 Hewlett-Packard에 있는 Gere 등이 Packed-column SFC를 개발한 이후 관심이 증대되었다.

기존의 기체 크로마토그래피(GC)와 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC)등의 크로마토그래피시스템의 한계를 극복하는 기기임에도 불구하고 분석자들을 오랜 기간 기다리게 하며 개발이 늦어진 이유는 이동상이 칼럼(column)내에서 안정한 SF상태를 유지하며 일정한 밀도(압력)로 흐를 수 있도록 하는 기술적 문제의 해결이었다. 이동상의 안정하고 재현성 있는 유속이 보장되어야만 분석 결과의 재현성과 정확성이 얻어질 수 있기 때문이다.

초임계 유체 크로마토그래피(Supercritical Fluid Chromatography)는 이동상으로 임계압력과 임계온도 이상의 조건을 갖는 농밀한 SF를 사용한다.

즉 SF는 액체의 용해력과 기체의 이동성을 모두 가져 완벽한 이동상으로서의 장점을 가진다. SFC에서는 시료를 기화시킬 필요가 없으므로 낮은 온도에서 분석을 수행하여 고온에서 분석을 수행하던 GC에서 분석하기 어려웠던 열적 불안정 화합물을 분석할 수 있으며, SFC는 기체와 같은 속도의 이동성을 갖는 SF를 이동상으로 사용함으로써 액체를 이동상으로 사용할 때의 느린 용리 속도로 인한 피크(peak)의 넓어짐 현상을 방지할 수 있다. 즉 GC와 같은 분석 속도와 감도를 가지고, HPLC로 분석하던 화합물을 모두 분석할 수 있으며, GC와 HPLC로 분석하기 어려웠던 화합물까지도 분석할 수 있다.

SFC의 기기 구성

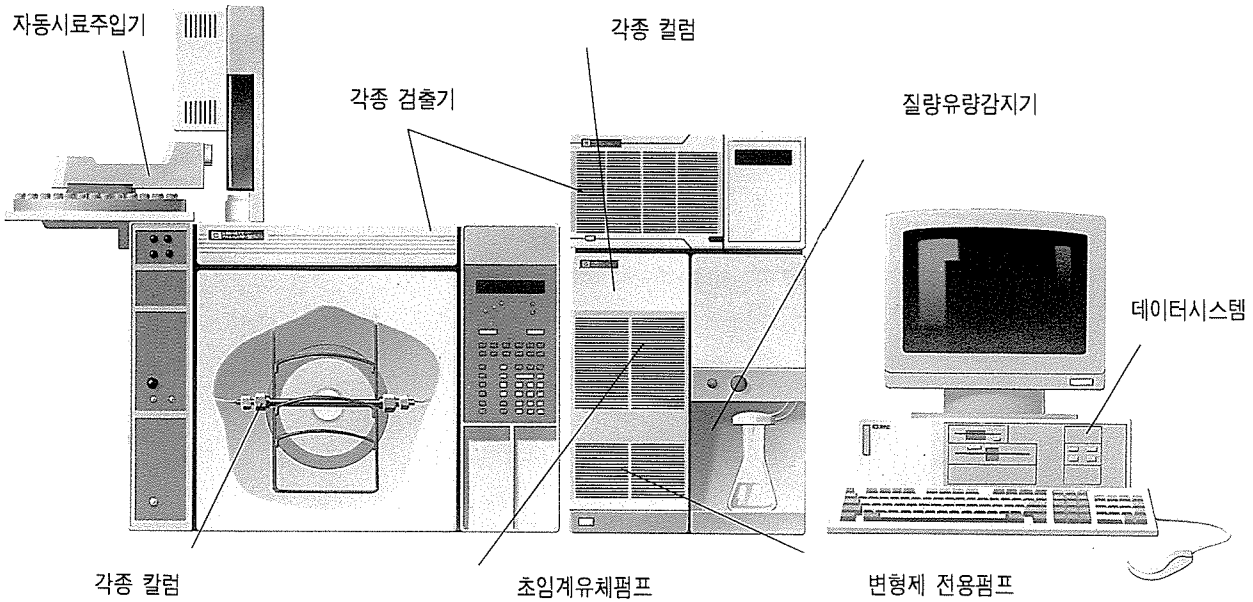
현재 SFC는 Hewlett-Packard사를 비롯한 Dionex, Suprex, Carlo, Erba 등 6개 분석기기 제조업체에서 생산하고 있으며 그 가격은 6만~9만불이다. SFC는 그림과 같이 초임계 유체 실린더, 초임계 유체 펌프, 칼럼 오븐, 검출기, 컨트롤시스템으로 이루어졌다.

초임계 유체 펌핑시스템은 이동상을 초임계 상태를 유지하며 일정한 압력으로 펄스없이 정확하게 펌핑해 주어야 하는 SFC의 가장 중요한 부분이다.

현재 사용되는 펌프는 피스톤 펌프와 주사기형 펌프로 크게 나뉜다. 피스톤 펌프는 이중 피스톤을 사용함으로써 펄스를 상쇄시키고 초임계 유체와 변형제 실린더를 연결하여 온라인 혼합이 가능한 장점이 있으며, 주사기형 펌프는 자체내에 초임계 유체 저장소가 있어 펄스없이 유체를 펌핑할 수는 있으나 저장소의 크기(10~2백50ml)가 한정되어 있어 사용후 다시 유체를 충전해야 하는 번거로움이 있고 초임계 유체와 변형제를 온라인 혼합할 수 없고 변형제를 첨가하여 이동상의 조성이 바뀌는 경우, 펌프 전체를 세척해야 하는 번거로움이 있다.

칼럼 오븐은 본격적인 분리가 일어나는 곳이다. 일정 온도 또는 온도 프로그래밍이 가능한 오븐에 칼럼을 장착하여, 칼럼내의 고정상과 이동상 사이의 시료의 분배비에 따라서 분리가 일어난다. SFC에서는 기존의 GC, HPLC의 칼럼을 모두 사용할 수 있어서 넓은 범위의 시료를 분석할 수 있다. SFC가 갖는 장점중의 하나는 GC와 HPLC에서 사용하는 검출기 모두를 사용할 수 있다는 것이다. 검출기는 각 시료성분의 신호를 전기적 신호로 바꾸어 데이터시스템으로 보내는 역할을 한다. 기체상을 검출하는 GC의 검출기는 물론 액상을

초임계 유체 크로마토그래프 기기 구성



검출하는 HPLC의 검출기를 모두 사용함으로써 광범위한 시료를 처리할 수 있다.

넓은 응용 범위

현재 문헌에 보고되고 있는 SFC의 응용을 보면 열에 불안정하거나 비휘발성인 물질이어서 GC로는 곤란하고 HPLC로 검출문제가 분리하기 어려운 물질까지 분리해내고 있다.

석유화학 제품 Poly alpha olefin은 세제, 샴푸, 양초, 인쇄잉크, 촉매제조에 사용되는 화합물로 분자량이 커서 GC로는 곤란하고 UV 발색단이 없어 HPLC로도 분석이 안된다. SFC는 이와 같은 석유화학제품을 분석할 수 있다.

농화학 및 살충제 새로운 살충제는 염소계 살충제보다 훨씬 빠른 속도로 열에 의해 분해되기 때문에 GC로 분석하기 곤란하다. Pyrethrin과 Carbamate와 같이 열에 약한 성분들을 SFC로 분석한 것이 보고된 바 있다.

고분자 및 고분자 첨가제 고분자 첨가제는 크게 이형제(mold release agent),

가소제(plasticizer), 산화방지제(antioxidants), UV안정제(UV stabilizer)로 나뉜다. 이형제와 가소제는 대개 발색단을 가지고 있지 않고 분자량이 크며, 산화방지제와 UV안정제로 처리하는 경우 화합물이 반응성이 생겨 컬럼을 통과하지 못하게 된다. 많은 물질은 열에 노출되면 변성이 되기도 한다. 따라서 기존 GC와 HPLC로 분석하기 어려운 것을 SFC로 분석할 수 있다.

식품분야 향료, 유지, 기름과 같이 식품분야에는 열에 의해서 변성되는 많은 천연물이 있다. SFC에 의해서 mono, di와 triglycerides의 분리가 84년 처음 수행되어 좋은 분리능을 보였다. 커피로부터 카페인을 제거하는데 초임계 유체 추출공정이 사용되고 있다.

제약 및 의약품 SFC는 극성의 향생제의 제조과정에 있어 종래에는 확인할 수 없었던 불순물을 잘 분리할 수 있다. HPLC로 분석할 경우 유도체화 시켜야 하는 번거로움이 있으며 GC로서는 분자량이 1천2백정도로 분석이 어렵다.

환경 수질, 대기, 폐기물의 다양한 시

료의 분석에도 SFC가 널리 사용되는데 예로서 PAH(Polynuclear Aromatic Hydrocarbons), 잔류농약 등의 분석 등이 있다.

계면 활성제 계면 활성제는 일반적으로 분석이 까다로운 시료이며 적당한 발색단이 없어서 HPLC의 UV 검출기로 분석하기 어렵고 GC로 분석하고자 하여도 ethoxylated fatty alcohol의 분자량이 1천5백정도이기 때문에 휘발시키기 어렵다. SFC를 사용하여 온도와 밀도 프로그램으로 분리시킬 수 있다.

SFC의 현재와 미래

초임계 유체 크로마토그래피는 GC와 HPLC의 컬럼,검출기를 모두 사용할 수 있고 압력,이동상의 조성,온도 등 조절할 수 있는 여러 가지 중요한 변수들이 많이 가지고 있기 때문에 광범위한 화합물의 분석에서 유연한 분석법을 설정할 수 있다.또 적외선 분광기,질량분석기와의 연계에 관한 연구도 활발하므로 그 응용범위는 앞으로도 무한히 확장될 것으로 예측된다.