

가스크로마토그래피
(General Rules for Gas Chromatography)

2022

1.0 개요

1.1 목적

이 시험법은 채취된 가스시료를 운반가스 (carrier gas)에 의하여 분리, 관내에 유입시켜 가스상태에서 분리되는 각 성분을 크로마토그래프로 분석하는 방법으로 일반적으로 온실가스에 대한 정성, 정량 분석에 이용한다.

1.2 적용범위

1.2.1 이 시험법은 배출가스 중 온실가스를 가스크로마토그래프로 분석하는 방법에 적용한다.

1.2.2 가스크로마토그래프를 통과한 온실가스에 따라 열전도도검출기, 불꽃이온화검출기, 전자포획검출기 등을 사용하여 분석하는 방법에 적용한다.

1.2.3 온실가스들의 특정한 크로마토그램을 이용하여 특정 성분의 농도를 구하는 방법이다.

1.3 “내용 없음”

2.0 용어 정의

이 시험조작에 있어 화학분석에 공통적인 용어는 ES 13000 총칙에 따른다.

- 2.1 “머무름 값”이라 함은 머무름 부피, 머무름 시간, 압력 보정 머무름 부피, 공간 보정 머무름 부피, 전 보정 머무름 부피, 비머무름 부피, 머무름 비, 상대 머무름 시간, 보정 머무름 시간, 부피비 등의 총칭을 뜻한다.
- 2.2 “머무름 부피”라 함은 특정 물질을 분리관으로부터 검출하는데 필요한 운반 가스의 부피를 뜻한다.
- 2.3 “머무름 비”라 함은 어느 물질의 머무름 값을 나타내기 위해 동일 조건 아래에서 얻는 수치를 뜻한다.
- 2.4 “머무름 시간”이라 함은 분리관에 시료를 도입 후 특정 성분의 봉우리 정점이 나타날 때까지의 시간을 뜻한다.
- 2.5 “봉우리”라 함은 크로마토그램에서 분리관으로부터 시료 성분이 검출되고 있을 때의 곡선 부분을 뜻한다.
- 2.6 “봉우리 나비”라 함은 봉우리 양쪽의 변곡점에서의 접선과 봉우리 양변을 잇는 직선과의 2 개의 교점 사이의 길이를 뜻한다.
- 2.7 “봉우리 높이”라 함은 봉우리 정점으로부터 봉우리의 양 밑변 바탕선까지의 수직선 길이를 뜻한다.
- 2.8 “봉우리 면적”이라 함은 봉우리 양변을 연결하는 직선과 봉우리를 감싸는 면적을 뜻한다.
- 2.9 “분리관”이라 함은 시료 성분의 분리가 이루어지는 관으로 충전제가 충전된 것 또는 모세관 관벽에 고정상이 머무는 것을 뜻한다.
- 2.10 “분해능”이라 함은 크로마토그램 상에서 목적 성분이 근접하고 있는 봉우리로부터 어느 정도 분리하고 있는가를 나타내는 척도를 뜻한다.
- 2.11 “적분기”라 함은 크로마토그램을 디지털 처리해 봉우리 높이, 면적 값 등을 자동적으로 출력하는 장치를 뜻한다.

3.0 분석기기 및 기구

이 장치의 기본구성은 그림 1과 같으며 이 기본구성을 병렬로 조합시킨 형식이나 병렬 유로로 검출기의 신호를 서로 보상하는 형식도 있다.

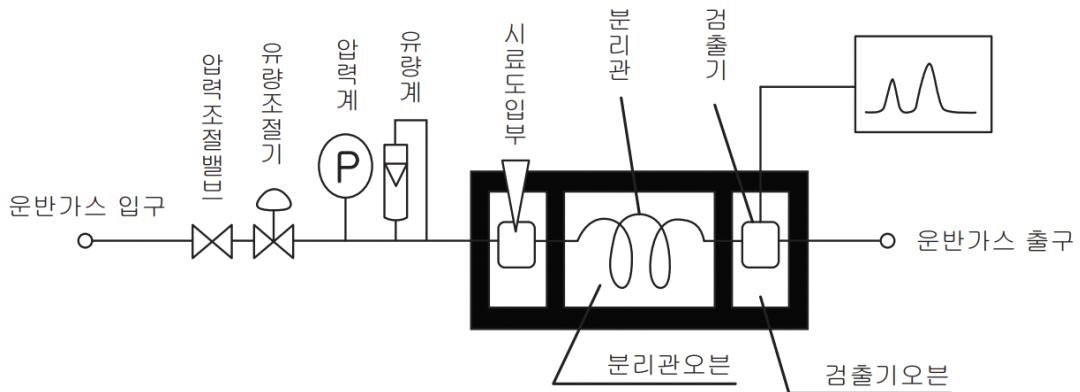


그림 1. 장치의 기본구성

3.1 가스 유로계

3.1.1 운반가스 유로

운반가스 유로는 유량조절부와 분리관 유로로 구성된다.

3.1.1.1 유량 조절부는 분리관 입구의 압력을 일정하게 유지하여 주는 압력조절밸브, 분리관 안을 흐르는 가스의 유량을 일정하게 유지하여 주는 유량 조절기 등으로 구성되며 필요에 따라 유량계가 부착되어야 한다.

3.1.1.2 유량 조절기를 갖는 장치는 유량 조절기의 일차측 압력을 일정하게 유지해 주어야 하며 배관의 재료는 내면 처리된 재질이어야 한다.

3.1.1.3 분리관 유로는 시료 도입부, 분리관, 검출기기 배관으로 구성된다. 배관의 재료는 스테인리스강 (stainless steel)이나 유리 등으로 부식에 대한 저항이 큰 것이어야 한다.

3.1.2 연소용 가스, 기타 필요한 가스의 유로

이온화 검출기나 다른 검출기를 사용할 때 필요한 연소용 가스, 메이크업가스 (make up gas), 기타 필요한 가스의 유로는 각각 전용조절기구가 갖추어져야 하고 필요에 따라 압력계 또는 유량계가 부착되어야 한다.

3.2 시료 도입부 (sample inlet port)

3.2.1 주사기를 사용하는 시료 도입부는 실리콘고무와 같은 내열성 탄성체격막이 있는 시료 주입구로서 분리관 온도와 동일하거나 또는 그 이상의 온도를 유지할 수 있는 가열 기구가 갖추어져야 하고, 필요하면 온도조절기구, 온도측정기구 등이 있어야 한다.

3.2.2 가스 시료 도입부는 시료계량관 (sample loop) (0.5 mL ~ 5 mL)과 유로변환 기구로 구성 된다.

3.3 가열오븐 (oven)

3.3.1 분리관 오븐 (column oven)

3.3.1.1 분리관 오븐은 내부 용적이 분석에 필요한 길이의 분리관을 수용할 수 있는 크기이어야 하며 임의의 일정온도를 유지할 수 있는 가열기구, 온도조절기구, 온도측정기구 등으로 구성된다.

3.3.1.2 온도조절 정밀도는 ± 0.5 °C의 범위 이내, 전원 전압변동 10 %에 대하여 온도 변화 ± 0.5 °C 범위 이내 (오븐의 온도가 150 °C 부근일 때)이어야 한다.

3.3.1.3 또한, 승온 가스크로마토그래프에서는 승온기구 및 냉각기구를 부가한다. 단, 정온가스크로마토그래프에서는 분리관 오븐에 검출기를 장치한 것도 무방하지만 이때에는 다음 3.3.2의 조건에 만족해야 한다.

3.3.2 검출기 오븐 (detector oven)

3.3.2.1 검출기 오븐은 검출기를 한 개 또는 여러 개 수용할 수 있고 분리관 오븐과 동일하거나 그 이상의 온도를 유지할 수 있는 가열기구, 온도조절기구 및 온도측정 기구를 갖추어야 한다.

3.3.2.2 방사성 동위원소를 사용하는 검출기를 수용하는 검출기 오븐에 대하여는 온도조절기구와는 별도로 독립작용 할 수 있는 과열방지 기구를 설치해야 한다.

3.3.2.3 가스를 연소시키는 검출기를 수용하는 검출기 오븐은 그 가스가 오븐 내에 오래 체류하지 않게 된 구조이어야 한다.

3.4 검출기 (detector)

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

3.4.1 열전도도검출기 (TCD, thermal conductivity detector)

3.4.1.1 열전도도검출기는 금속 필라멘트 (filament), 전기저항체 (thermistor)를 검출 소자로 하여 금속판 (block) 안에 들어있는 본체와 안정된 직류전기를 공급하는 전원회로, 전류조절부, 신호검출 전기회로, 신호 감쇄부 등으로 구성된다.

3.4.1.2 네 개로 구성된 필라멘트에 전류를 흘려주면 필라멘트가 가열되는데, 이 중 두 개의 필라멘트는 운반가스인 헬륨에 노출되고 나머지 두 개의 필라멘트는 운반가스에 의해 이동하는 시료에 노출된다.

3.4.1.3 이 둘 사이의 열전도도 차이를 측정함으로써 시료를 검출하여 분석한다.

3.4.1.4 열전도도검출기는 모든 화합물을 검출할 수 있어 분석 대상에 제한이 없고 값이 저렴하며, 시료를 파괴하지 않는 장점이 있지만 다른 검출기에 비해 감도 (sensitivity)가 낮다.

3.4.2 불꽃이온화검출기 (FID, flame ionization detector)

3.4.2.1 불꽃이온화검출기는 수소 연소 노즐 (nozzle), 이온 수집기 (ion collector)와 전극 및 배기구로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도조절부, 신호감쇄부 등으로 구성된다.

3.4.2.2 대부분의 유기화합물은 수소와 공기의 연소 불꽃에서 전하를 띤 이온을 생성하는데 생성된 이온에 의한 전류의 변화를 측정한다.

3.4.2.3 불꽃이온화검출기는 대부분의 화합물에 대하여 열전도도검출기보다 약 1000 배 높은 감도를 나타내고 대부분의 유기화합물 검출이 가능하므로 가장 흔히 사용된다.

3.4.2.4 특히 탄소 수가 많은 유기물은 10 pg 까지 검출할 수 있어 저농도 물질을 분석할 경우에 유용하다.

3.4.3 전자포획검출기 (ECD, electron capture detector)

3.4.3.1 전자포획검출기는 방사성 물질인 Ni-63 혹은 삼중수소로부터 방출되는 β 선이 운반가스를 전리하여 이로 인해 전자 포획 검출기 셀 (cell)에 전자구름이 생성되어 일정 전류가 흐르게 된다.

3.4.3.2 이러한 전자포획검출기 셀에 전자 친화력이 큰 화합물이 들어오면 셀에 있던 전자가 포획되어 이로 인해 전류가 감소하는 것을 이용하는 방법으로 유기 할로젠 화합물, 니트로화합물 및 유기 금속 화합물 등 전자친화력이 큰 원소가 포함된 화합물을 수 ppt의 매우 낮은 농도까지 선택적으로 검출할 수 있다.

3.4.3.3 전자포획검출기 사용 시 주의사항으로는 운반가스에 수분이나 산소 등의 오염물이 함유되어있는 경우에는 감도의 저하나 검정곡선의 직선성이 저하될 수 있으므로 고순도 (99.999%)의 운반가스를 사용하여야 하고 반드시 수분 트랩 (trap)과 산소 트랩을 연결하여 수분과 산소를 제거할 필요가 있다.

3.5 운반가스 종류

3.5.1 운반가스 (carrier gas)

3.5.1.1 운반가스는 충전물이나 시료에 대하여 불활성이고 사용하는 검출기의 작동에 적합한 것을 사용한다.

3.5.1.2 일반적으로 열전도도검출기에는 순도 99.999 % 이상의 수소나 헬륨을, 불꽃

이온화검출기에는 순도 99.999 % 이상의 질소 또는 헬륨을 사용하며, 전자포획검출기에는 순도 99.999 % 이상의 질소를 사용한다. 기타 검출기에서는 각각 규정하는 가스를 사용한다.

3.5.2 연소가스

공기, 수소 기타 사용 가스는 각 분석방법에서 규정하는 종류의 순도가스를 사용한다.

3.6 분리관 (column)

분리관은 충전물질을 채운 내경 2 mm ~ 7 mm (모세관식 분리관을 사용할 수도 있다)의 시료에 대하여 불활성금속, 유리 또는 합성수지관으로 각 분석방법에서 규정하는 것을 사용한다.

3.6.1 충전물질 (packing material)

가스-고체 크로마토그래프에서는 분리관 안지름에 따라 표 1과 같이 입도가 고른 흡착성 고체분말을 사용한다.

표 1. 분리관 안지름에 따른 흡착제 및 담체의 입경

분리관 안지름 mm	흡착제 및 담체의 입경범위 μm (mesh)
3	149 ~ 177 (100 ~ 80)
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 활성화한 것을 사용한다.

4.0 표준물질 (reference material)

4.1 표준가스 (reference gas)

분석할 때 표준이 되는 가스로 농도와 불확도가 확인이 되어있어야 한다. 농도에 대한 인증값의 소급성이 국가표준기관을 통하여 SI 단위로 표시된 가스를 의미한

다. 교정 시에는 높은 농도 표준가스를 질소 또는 정제 공기로 일정비율 희석하여 사용할 수 있다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 13101 굴뚝 배출가스 시료채취방법을 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계 확인

방법검출한계 및 정량한계는 ES 13001 정도보증/정도관리 4.0 검출한계에 따라 측정한다. 측정된 방법검출한계는 시험기준에서 제시한 값 이하이어야 한다.

6.2 정확도 및 정밀도 확인

정확도 및 정밀도는 ES 13001 정도보증/정도관리 5.0 정확도에 따라 측정한다.

6.3 가스크로마토그래프 정도관리

6.3.1 가스크로마토그래프의 주입구는 항상 청결하게 유지되어야 하며 가스가 새는 것을 방지해야 한다. 따라서 격막 (septum)은 너무 느슨하게 조여줘서는 안 되며, 반대로 너무 강하게 조이면 주사기를 주입시키기 어렵다.

6.3.2 격막의 교체 시기는 분리관 교체 시 혹은 라이너 교체 시 항상 같이 교체해 주는 것이 바람직하다.

6.3.3 라이너의 경우 시료분석이 20 개 ~ 30 개 정도 (1 batch) 분석 후에는 교체하는 것이 바람직하다.

6.3.4 주입구 오염, 분리관과 크로마토그래프 시스템 활성 저하 등이 기기의 감도를 변화시킬 수 있다. 격막, 트랩, 주사기 등을 교환했을 경우, 반드시 검정곡선을 다시 작성할 필요는 없지만, 분리관의 교환, 주입구 교환 등이 이루어져 있을 때는 기기의 감도에 영향을 줄 수 있으므로 반드시 검정곡선을 다시 작성해야 한다.

6.4 실험실 내부정도관리

배출가스를 시험·검사하는 실험실에서는 방법검출한계, 정밀도 및 정확도를 연 1 회 이상 실시하는 것을 원칙으로 하며, 분석 장비의 주요부품 수리·교체, 분석자 변경 등 내부정도관리가 필요한 경우 수시로 실시하고 그 결과를 정도관리기록부에 보관 하여야 한다.

7.0 분석 절차

7.1 설치조건

7.1.1 가스크로마토그래프의 설치장소

설치장소는 진동이 없고 분석에 사용하는 유해물질을 안전하게 처리할 수 있으며 부식가스나 먼지가 적고 실험실 온도 5 °C ~ 35 °C, 상대습도 60 % 이하로서 직사 광선이 쏘이지 않는 곳으로 한다.

7.1.2 전기관계

전기관계는 다음과 같은 조건을 갖추어야 한다.

7.1.2.1 전원

공급전원은 지정된 전력 및 주파수이어야 하고, 전원변동은 지정전압의 10 % 이내로서 주파수의 변동이 없는 것이어야 한다.

7.1.2.2 전자기유도

대형변압기, 고주파 가열로와 같은 것으로부터 전자기의 유도를 받지 않는 것이어야 한다.

7.2 분석 전 준비

7.2.1 장치의 고정설치

7.2.1.1 가스류의 배관

장치를 설치하고 가스류의 배관을 한 다음 가스의 누출이 없는가를 확인한다. 이때 가스통은 화기가 없으며 안전 관리가 되는 장소에 보관되어야 한다.

7.2.1.2 전기배선

장치에 전원을 배선하고 접지점에 접지선을 연결한다. 또 필요한 부분의 배선을 확인한다.

7.2.2 분리관의 부착 및 가스누출 시험

각 분석방법에 규정된 방법에 따라 제조된 분리관을 장치에 부착한 후 운반가스의 압력을 사용압력 이상으로 올리고, 분리관 등의 접속부에 가스누출 시험을 하여 누출이 없음을 확인한다.

7.2.3 시료의 준비

분석하는 시료를 각 분석방법에 규정된 방법에 의하여 준비한다.

7.3 조작

7.3.1 분석조건의 설정

각 분석방법에 규정된 방법에 의하여 다음 항목의 값으로 조절한다.

7.3.1.1 운반가스 및 기타 가스류의 유량

7.3.1.2 분리관 온도 (승온법의 경우 초기온도, 승온온도, 최종온도 프로그래밍)

7.3.1.3 시료 주입구 온도 및 검출기 온도

7.3.1.4 감도

7.3.1.5 기록지 이동속도

7.3.1.6 바탕선의 안정도 확인

7.3.1.6.1 검출기 및 기록계를 작동 상태로 하여 바탕선의 안전 상태를 확인한다.

7.3.2 시료의 도입

7.3.2.1 가스시료

보통 가스시료 도입장치를 사용하나 주사기 (0.5 mL ~ 5 mL)를 사용하여 주입할 수도 있다.

7.3.3 크로마토그램의 기록

시료 도입 직후 크로마토그램에 시료 도입점을 기입한다 (그림 2). 또한, 가능한 한 큰 봉우리를 그리도록 성분에 따른 감도를 조절한다.

7.4 분리의 평가

7.4.1 분리관 효율

분리관 효율은 보통 이론단수 또는 1 이론단에 해당하는 분리관의 길이 HETP (height equivalent to a theoretical plate)로 표시하며, 크로마토그램 (그림 2)상의 봉우리로부터 다음 식에 의하여 구한다.

$$\text{이론단수}(n) = 16 \cdot \left(\frac{t_R}{W} \right)^2 \quad (\text{식 1})$$

여기서, t_R : 시료 도입점으로부터 봉우리 최고점까지의 길이 (머무름 시간)

W : 봉우리의 좌우 변곡점에서 접선이 자르는 바탕선의 길이

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

L : 분리관의 길이 (mm)

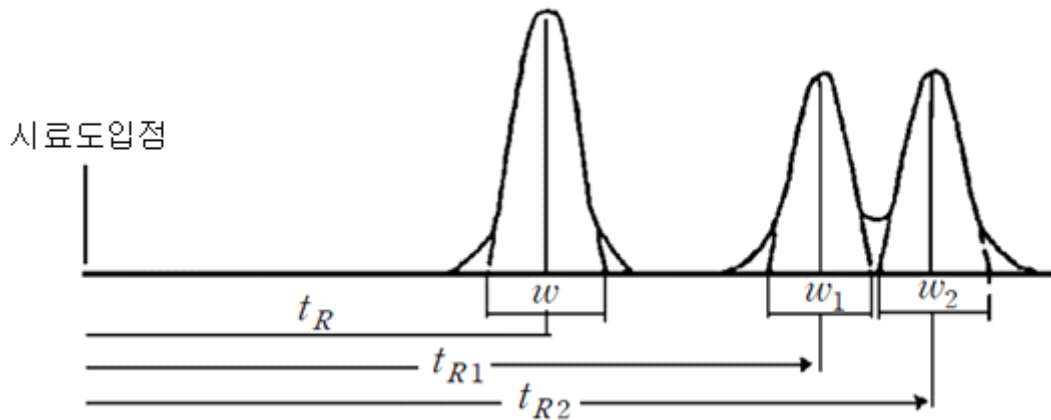


그림 2. 크로마토그램

7.4.2 분리능

2 개의 근접한 봉우리의 분리의 정도를 나타내기 위하여 분리계수 또는 분리도를 가지고 다음과 같이 정량적으로 정의하여 사용한다.

$$\text{분리계수}(d) = \frac{t_{R2}}{t_{R1}} \quad \text{분리도}(R) = \frac{2(t_{R2} - t_{R1})}{W_1 + W_2} \quad (\text{식 2})$$

여기서, t_{R1} : 시료 도입점으로부터 봉우리 1의 최고점까지의 길이

t_{R2} : 시료 도입점으로부터 봉우리 2의 최고점까지의 길이

W_1 : 봉우리 1의 좌우 변곡점에서의 접선이 자르는 바탕선의 길이

W_2 : 봉우리 2의 좌우 변곡점에서의 접선이 자르는 바탕선의 길이

7.5 정성분석

정성분석은 동일 조건하에서 특정한 미지성분의 머무름 값과 예측되는 물질의 봉우리의 머무름 값을 비교하여야 한다. 그러나 어떤 조건에서 얻어지는 하나의 봉우리가 한 가지 물질에 반드시 대응한다고 단정할 수는 없으므로 고정상 또는 분리관 온도를 변경하여 측정하거나 다른 방법으로 정성이 가능한 경우에는 이 방법을 병용하는 것이 좋다.

7.5.1 머무름 값

머무름 값의 종류는 머무름 시간 (retention time), 머무름 부피 (retention volume), 머무름 비 (retention ratio), 머무름 지수 (retention index) 등이 있다. 머무름 시간을 측정할 때는 3 회 측정하여 그 평균치를 구한다. 일반적으로 5 분 ~ 30 분 정도에서 측정하는 봉우리의 머무름 시간은 반복시험을 할 때 $\pm 3\%$ 오차범위 이내이어야 한다. 머무름 값의 표시는 무효부피 (dead volume)의 보정유무를 기록하여야 한다.

7.5.2 다른 방법을 병용한 정성

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

7.6 정량분석

정량분석은 각 분석방법에 규정하는 방법에 따라 시험하여 얻어진 크로마토그램의 재현성, 시료 분석의 양, 봉우리의 면적 또는 높이와의 관계를 검토하여 분석한다. 이때 정확한 정량결과를 얻기 위해서는 크로마토그램의 각 곡선봉우리는 대칭적이고 각각 완전히 분리되어야 한다.

7.6.1 곡선의 면적 또는 봉우리의 높이 측정

곡선의 면적 또는 봉우리의 높이 중 어느 것을 사용할 것인가는 각 시험방법의 규정 또는 사용기기의 특성에 따라 결정한다.

7.6.1.1 봉우리의 높이 측정

곡선의 정점 (peak)으로부터 기록지 횡측으로 수직선을 내려 바탕선 (base line)과 교차하는 점과 정점과의 거리를 봉우리의 높이로 한다.

7.6.1.2 곡선의 넓이 측정

곡선의 넓이는 반 높이선 나비법을 이용하여 측정할 수 있다. 그림 3과 같이 봉우리 높이 (h)의 중앙으로부터 바탕선에 평행선을 그려 봉우리에 의하여 절단되는 선

분을 반높이선 나비 (W)로 하며, 이것에 봉우리 높이 (h)를 곱한 것을 봉우리 면적 (A)으로 한다. 앞으로 기울어진 봉우리의 경우에도 대칭적봉우리의 측정방법이 적용될 수 있다.

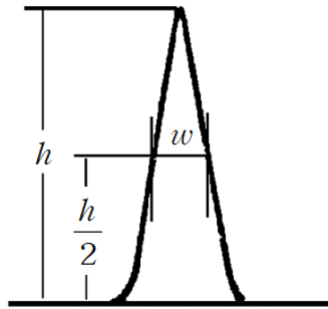


그림 3. 반높이선 나비법에 의한 봉우리 넓이 측정법 (대칭적 봉우리의 경우)

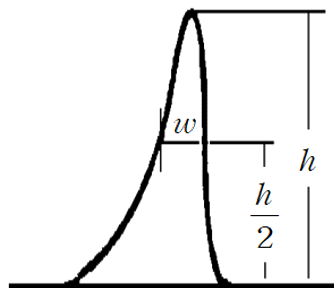


그림 4. 반높이선 나비법에 의한 봉우리 넓이 측정법 (앞으로 기울어진 봉우리의 경우)

7.6.2 정량법

측정된 넓이 또는 높이와 성분량과의 관계를 구하는 데는 다음 방법에 의한다. 검정곡선 작성 후 연속하여 시료를 측정하여 결과를 산출한다.

7.6.2.1 절대검정곡선법

7.6.2.1.1 정량하려는 성분으로 된 순물질을 단계적으로 취하여 크로마토그램을 기록하고 봉우리 넓이 또는 봉우리 높이를 구한다. 성분량을 횡축에 봉우리 넓이 또는 봉우리 높이를 종축에 취하여 그림 5와 같이 검정곡선을 작성한다.

7.6.2.1.2 동일 조건하에 시료를 도입하여 크로마토그램을 기록하고 봉우리 넓이 (또는 봉우리 높이)로부터 검정곡선에 따라 분석하려는 각 성분의 절대량을 구하여 그 조성을 결정한다.

7.6.2.1.3 이 방법은 전체 측정조작을 엄밀하게 일정 조건하에서 할 필요가 있다. 이 경우에는 검정곡선을 그리지 않고 직접 비례계산으로 정량하여도 좋다.

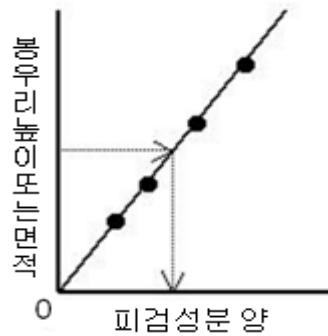


그림 5. 절대검정곡선법에 의한 검정곡선

7.6.2.2 넓이 백분율법

7.6.2.2.1 크로마토그램으로부터 얻은 시료 각 성분의 봉우리 면적을 측정하고 그것들의 합을 100으로 하여 이에 대한 각각의 봉우리 넓이 비를 각 성분의 함유율로 한다.

7.6.2.2.2 이 방법은 도입시료의 전성분이 용출되며, 또한 사용한 검출기에 대한 각 성분의 상대감도가 같다고 간주되는 경우에 적용하며, 각 성분의 대개의 함유율 (X_i)을 알 수가 있다.

$$X_i(\%) = \frac{A_i}{\sum_{i=1}^n A_i} \times 100 \quad (\text{식 } 3)$$

여기서, A_i : i 성분의 봉우리 넓이

n : 전 봉우리 수

7.6.2.3 보정넓이 백분율법

도입한 시료의 전성분이 용출되며 또한 용출전 성분의 상대감도가 구해진 경우는 다음 식에 의하여 정확한 함유율을 구할 수 있다.

$$X_i(\%) = \frac{\frac{A_i}{f_i}}{\sum_{i=1}^n \frac{A_i}{f_i}} \times 100 \quad (\text{식 4})$$

여기서, f_i : i 성분의 절대 감도

n : 전 봉우리 수

7.6.2.4 상대검정곡선법

7.6.2.4.1 정량하려는 성분의 순물질 (X) 일정량에 내부표준물질 (S)의 일정량을 가한 혼합시료의 크로마토그램을 기록하여 봉우리 넓이를 측정한다.

7.6.2.4.2 횡축에 정량하려는 성분량 (M_x)과 내부표준물질량 (M_s)의 비 (M_x/M_s)를 취하고 분석시료의 크로마토그램에서 측정한 정량할 성분의 봉우리 넓이 (A_x)와 표준물질 봉우리넓이 (A_s)의 비 (A_x/A_s)를 취하여 그림 6과 같은 검정곡선을 작성한다.

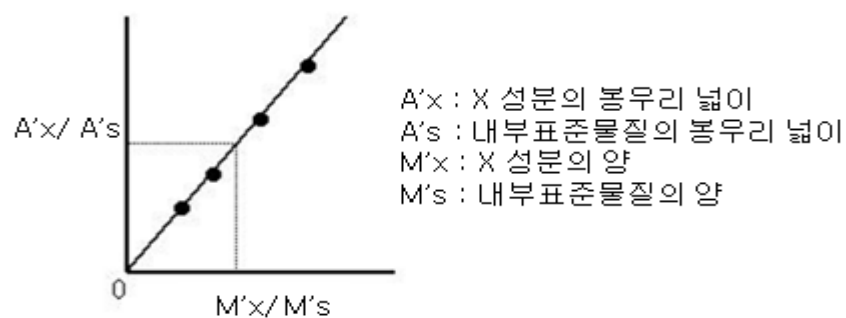


그림 6. 상대검정곡선법에 의한 검정곡선

7.6.2.4.3 시료의 기지량 (M)에 대하여 표준물질의 기지량 (n)을 검정곡선의 범위 안에 들도록 적당히 가해서 균일하게 혼합한 다음 표준물질의 봉우리가 검정곡선 작성시와 거의 같은 크기가 되도록 도입량을 가감해서 동일조건하에서 크로마토그램을 기록한다.

7.6.2.4.4 크로마토그램으로부터 피검성분 봉우리 넓이 (A'_x)와 표준물질 봉우리 넓이 (A'_s)의 비 (A'_x/A'_s)를 구하고, 검정곡선으로부터 피검성분량 (M'_x)과 표준물질량 (M'_s)의 비 (M'_x/M'_s)가 얻어지면 다음 식에 따라 함유율 (X)을 산출한다.

7.6.2.4.5 또한 봉우리 넓이 대신에 봉우리 높이를 사용하여도 좋다. 이 방법을 시료 중의 각 성분에 적용하면 시료의 조성을 구할 수 있다.

$$X(\%) = \frac{\left(\frac{M'_x}{M'_s}\right) \times n}{M} \times 100 \quad (\text{식 } 5)$$

7.6.2.5 표준물첨가법

7.6.2.5.1 시료의 크로마토그램으로부터 피검성분 A 및 다른 임의의 성분 B 의 봉우리 넓이 a_1 및 b_1 을 구한다.

7.6.2.5.2 다음에 시료의 일정량 W 에 성분 A 의 기지량 ΔW_A 을 가하여 다시 크로마토그램을 기록하여 성분 A 및 B 의 봉우리 넓이 a_2 및 b_2 를 구하면 K 의 정수로 해서 다음 식이 성립한다.

$$\frac{W_A}{W_B} = K \frac{a_1}{b_1} \quad (\text{식 } 6)$$

$$\frac{W_A + \Delta W_A}{W_B} = K \frac{a_2}{b_2} \quad (\text{식 } 7)$$

7.6.2.5.3 (식 6), (식 7)에서 W_A 및 W_B 는 시료 중에 존재하는 A 및 B 성분의 양, K 는 비례상수이다. 위 식으로부터 성분 A 의 부피 또는 무게 함유율 X (%)를 다음 식으로 구한다.

$$X(\%) = \frac{\Delta W_A}{\left(\frac{a_2}{b_2} \cdot \frac{b_1}{a_1} - 1\right) W} \times 100 \quad (\text{식 8})$$

7.6.3 정량치의 표시방법

7.6.2 에서 얻어진 정량치는 국제표준단위계 (SI)와 대기오염공정시험기준 등 국내·외 참고자료에서 일반적으로 사용하는 부피비율을 함께 제시하여 ($\mu\text{mol/mol}$, ppm) 혹은 (cmol/mol , %) 등으로 표시한다.

8.0 “내용 없음”

9.0 참고 자료

9.1 ES 01201.a, 대기오염공정시험기준 “기체크로마토그래피”, 국립환경과학원 (2021)

9.2 KS M 0027, “가스 크로마토그래피 질량 분석 통칙”, 한국산업표준 (2018)

9.3 KS M 0127, “분석 화학 용어(크로마토그래피 부문)”, 한국산업표준 (2017)