

Application News

No.G335K

Gas Chromatography

용액 내 용존수소 및 메탄의 분석

용액 속에 용존하는 가스량은 용액의 기능성을 좌우하거나 다른 용해성분의 안정성이나 반응성에 영향을 주는 경우가 있습니다. 일반적으로 용액 안에 용존 하는 가스량은 미량이기 때문에 그 분석에는 고감도 검출기가 요구됩니다. Barrier Discharge Ionization Detector (BID)는 헬륨과 네온을 제외한 대부분의 화합물을 열전도도 검출기(TCD)에 비해 고감도 측정할 수 있기 때문에 수소염 이산화 검출기(FID)로 검출할 수 없는 무기 가스를 포함한 샘플의 고감도 분석에 이용됩니다.

본 Application News에서는 BID-2030을 사용하여 물이나 유기용매 중의 수소 및 메탄 분석을 검토한 결과를 소개합니다.

T. Ishii

■ 측정 샘플 제작

측정하는 용액에는 물, 헥산, 톨루엔을, 표준가스는 수소, 메탄을 사용했습니다. 5 mL 용적의 가스 타이트 실린지에 표준 가스를 2 mL 채취하고, 별도의 5 mL 용적의 가스 타이트 실린지에 용액을 2 mL 채취하여 각각 연결했습니다. 표준가스가 들어간 가스 타이트 실린지로 용액을 옮기고 원래대로 되돌리는 일련의 작업을 5회 반복하여 용액 안에 가스를 용해시켰습니다. (공기 오염이 존재하기 때문에 포화용액이 되어 있는 것은 아닙니다)

■ 분석 조건

장치 구성 및 분석 조건을 표 1에 나타냅니다. 검량선 작성 시 100µL의 가스 타이트 실린지(P/N:005230)와 Lure-lock용 교환 Needle(P/N:039803)을 이용하여 매뉴얼 주입을 실시하였으며, 용액 측정 시 Elastic 실린지 AOC(P/N:221-49548)를 이용하여 오토 샘플러로 샘플을 주입하였습니다.

표 1. 장치 구성 및 측정 조건

Model	: Nexis™ GC-2030/AOC-20 Plus
Injection Volume	: 0.5 µL(오토샘플러: 용액측정시) 100 µL(매뉴얼 주입:검량선 작성)
Injection Temp.	: 250 °C
Injection Mode	: Split

Split Ratio	: 1:5
Carrier Gas	: He
Carrier Gas Control	: 선속도 50 cm/sec
Purge gas	: 3.0 mL/min
Column	: SH-Rt™-Msieve 5A (30 m X 0.53 mm ID., 50 µm)
Column Temp.	: 40 °C
Detector	: BID-2030
Detector Temp.	: 300 °C
Detector Gas	: 50 mL/min

■ 검량선 작성

수소, 메탄의 표준가스를 실내 공기로 희석하여 10, 50, 100, 500, 1000, 5000 ppm(v/v)의 기체 시료를 조제하였습니다. 100 µL 용량의 가스타이트 실린지를 이용하여 각각 100 µL를 가스 크로마토그래프(GC)에 주입하여 검량선을 작성하였습니다. 그림 1, 2는 각각의 검량선을 나타냅니다.

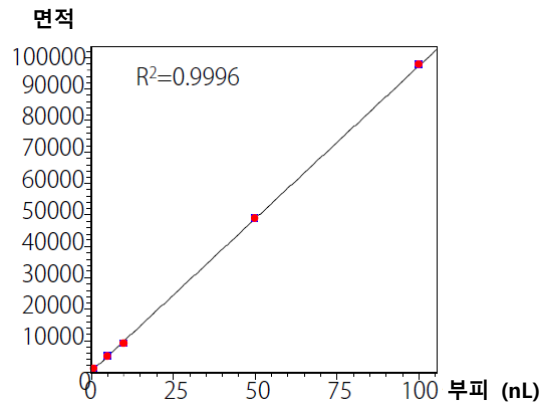


그림 1. 수소의 검량선 (1, 5, 10, 50, 100 nL)

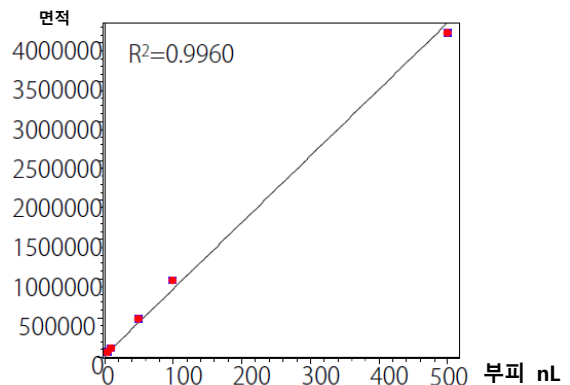


그림 2. 메탄의 검량선 (5, 10, 50, 100, 500 nL)

■ 재현성 및 검량치 산출

수소, 메탄을 용해시킨 물, 헥산, 톨루엔을 사용해서 재현성 (n=5) 및 정량값을 산출하였습니다. 측정 용액을 변경할 때는 250°C에서 30분간 aging을 실시하였습니다. 그림 3은 각종 용액에 용해시킨 수소의 크로마토그램을 나타내며, 그림 4는 각종 용액에 용해시킨 메탄의 크로마토그램을 나타냅니다. 또, 각종 용액의 수소, 메탄 면적값 재현성을 표2에 나타내며, 그림1, 2의 검량선을 이용해서 산출한 정량 결과를 표3에 나타냅니다.

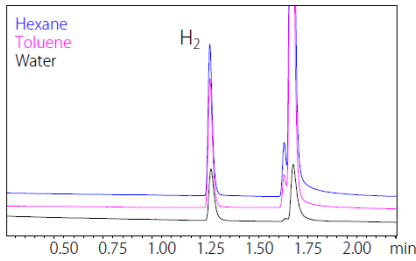


그림 3. 각 용액의 수소 크로마토그램 비교

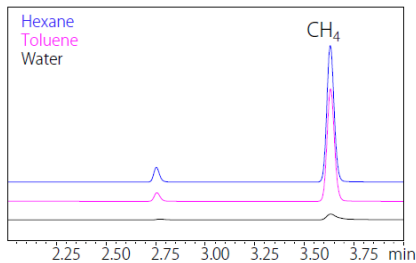


그림 4. 각 용액의 메탄 크로마토그램 비교

표 2. 각 용액에 용해한 가스의 면적값 재현성 (n=5)

Gas	H ₂			CH ₄		
	Water	Hexane	Toluen	Water	Hexane	Toluen
1회째	8386	20298	17616	186609	2543172	2123315
2회째	8533	20406	17672	186681	2577628	2128268
3회째	8004	20164	17577	182122	2587543	2115112
4회째	7826	19902	17492	179120	2589999	2083115
5회째	7589	20014	17503	178591	2580997	2051647
평균	8068	20157	17572	182625	2575868	2100291
%RSD	4.84	1.01	0.43	2.14	0.74	1.54

표 3. 각 용액에 용해한 가스의 정량값

Gas	H ₂			CH ₄		
	Water	Hexane	Toluen	Water	Hexane	Toluen
부피	8.08	20.52	17.86	18.85	301.67	245.47
정량값 (nL/uL)	16.16	41.04	35.72	37.69	603.33	490.93
정량값 (ng/uL)	1.32	3.36	2.92	24.66	394.80	321.25

■ 분석 시의 시료 보존성 및 컬럼에 대한 용액의 영향

수소를 용해시킨 헥산 용액의 연속 측정을 실시하였습니다. 그림 5는 헥산에 용해시킨 수소의 첫 번째 면적값을 1로 하였을 때의 시간당 면적비 변화를 나타냅니다. 시간이 지남에 따라 수소 면적값이 감소합니다. 또 다른 용액에서도 동일한

경향이 나타납니다. 이는 Vial 중에서 존재하는 대기의 기액 분배가 일어나 수소가 빠져나가기 때문이라고 생각됩니다. 그러므로 재현성 있게 측정하기 위해서는 짧은 사이클에서의 측정이 효과적입니다. 다음으로 메탄을 용해시킨 헥산 용액의 연속 측정을 실시하였습니다. 그림6은 측정 횟수마다 메탄의 용출시간 변화를 나타냅니다. 연속 분석을 거듭하면 용액이 컬럼 안에 잔류하기 때문에 메탄의 용출 시간이 빨라집니다. 또 다른 용액에서도 동일한 경향이 나타났습니다. 용액을 컬럼에서 제거하기 위해 250°C에서 30분간 aging을 하였습니다. 그 결과, 메탄의 용출 시간이 개선되었습니다. 이러한 결과를 통해 용액 내의 수소, 메탄을 측정할 때는 짧은 사이클에서의 측정 및 정기적인 컬럼의 aging이 필요하다고 생각합니다. 또한 이번에 사용한 SH-Rt™-Msieve 5A 컬럼은 유지도가 매우 높은 컬럼이기 때문에 주입한 용액이 컬럼에 잔류하기 쉽습니다. 컬럼 온도를 높여 컬럼에서 제거할 수 있는 용액도 있지만 용액중에 따라서는 컬럼에서 제거할 수 없는 경우도 있습니다. 이 경우 재현성과 분리가 악화되기 때문에 컬럼 끝부분의 일부를 절단하면 개선되는 경우가 있습니다. (약 50cm정도 절단, 개선하지 않으면 다시 절단 반복) 그래도 개선되지 않을 경우 컬럼 교체가 필요합니다.

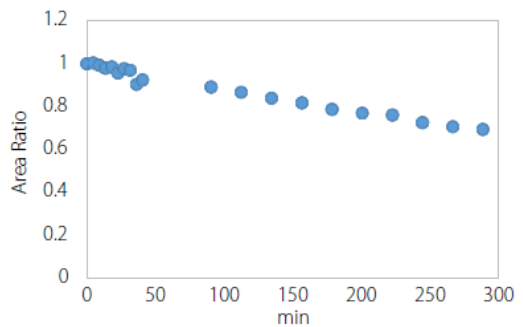


그림 5. 경과 시간에 의한 수소의 면적 변화

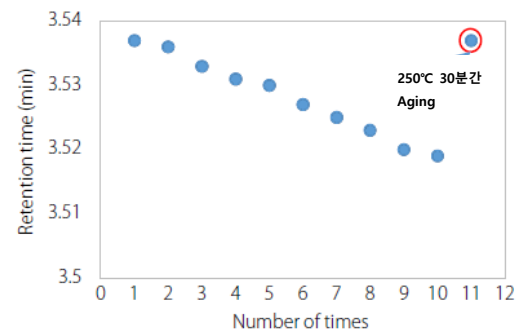


그림 6. 측정 횟수에 의한 메탄의 머무름 시간 변화

■ 고찰 및 정리

BID를 이용한 용액 내의 수소, 메탄 분석에 대하여 검토를 하였습니다. 짧은 사이클 측정과 정기적인 컬럼 aging으로 용액 내 수소, 메탄 면적 값의 반복 재현성은 양호하였습니다. 또 수소, 메탄은 물보다 유기용매에 잘 용해되는 것으로 나타났습니다.