

## N<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-Air 分離用 가스 크로마토그래피 充填劑

李 華 榮\*

### Packing Material for Gas Chromatographic Separation of N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> and Air

by

Wha Young Lee

Dept. of Chem Eng., College of Eng., Seoul National Univ.

#### ABSTRACT

The Column packing materials and the optimum conditions for Gas Chromatographic Analysis of the N<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-Air system were investigated.

Among the column materials tested, effort was concentrated on the packing materials, i. e. silica gel and activated carbon. This study has revealed that silica gel was unable to separate N<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> at room temperature while activated carbon was found to be suitable for this separation.

As the result of analysis conducted at various temperatures from 20° to 100°C on an 1 m activated carbon column, and at a carrier gas(Helium) flow rate of 45 ml/min, the optimum temperature for the separation of the mixture was found to range from 40° to 60°C.

#### 緒 論

Gas Chromatography 에 의한氣體 및 液體 混合物的 分析은 分析化學 分野에 커다란 革新을 가져왔고, 특히 從來에 相當한 時日을 必要로 하던 有機物質의 分析이 이 gas chromatography 의 出現으로 아주 짧은 時間內에 定性 定量的으로 分析이 가능하게 됨에 따라 化學者 및 化學技術者들이 反應 mechanism 과 反應速度(Kinetics)를 研究하는데 많은 도움을 주고 있는 것은 週知의 事實이다. gas chromatography 가 石油化學의 급격한 發達로 새로운 有機 合成 分野에 많은 助力을 주고 있는 一面 몇몇 研究者들은 吸着力이 큰, 活性 固體(active solid)를 column 의 充填物質로 하는 gas-solid chromatography를 利用하여 恒久가스(permanent gas)와 非凝縮性氣體(uncondensable gas)를 同時에 分

離하는데 노력하여 無機化合物의 合成 및 分解 速度等을 研究하는데 貢獻 해왔다. 本 研究에서 특히 興味를 갖고있는 것은 筆者가 이미 化學공학 2 권 1 호에서 發表한 바와 같이 硝酸安모늄을 熱分解 했을때 生成하는 亞酸化窒素(nitrous oxide)가 이미 工業化되어 全身吸入 麻醉劑로서 使用되고 있기 때문에 이 亞酸化窒素를 酸素와 함께 手術 患者에게 吸入시켰을 경우 呼吸器로 들어가는 吸入 가스 混合物과 人體內의 呼吸器를 통해서 나오는 排氣混合物을 分析함으로써 麻醉劑로서의 亞酸化窒素가 麻醉 前後에 人體內에서 定性 定量的으로 어떤 變化를 하며 이 結果의 解析이 麻醉 深度에 어떤 影響을 주는가를 研究하려는 醫學者들에게 도움을 주기 위하여 本實驗을 試圖하였다.

吸入 가스 混合物의 組成은 主로 N<sub>2</sub>O 와 O<sub>2</sub> 및 미량의 N<sub>2</sub>이며 排氣 混合物의 組成은 N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 및 微量의 N<sub>2</sub>가 混合된 系로 과서 이들 混合物을 分析하는데 適合한 gas chromatography 의 column 充填物質과

\* 서울대 工大 化工科

이를 分析하는데 必要한 最適條件을 찾는데 이 實驗의 目的을 두었다.

## 裝 置

本 研究에서 使用한 gas chromatography 는 記錄計와 恒溫槽用 增幅器를 除外하고 모든 附屬品들을 國內市場에서 購入하여 組立하였다. 組立된 G.C는 Fig. 1과 같으며 이 G.C의 schematic diagram 은 Fig. 2와 같다.

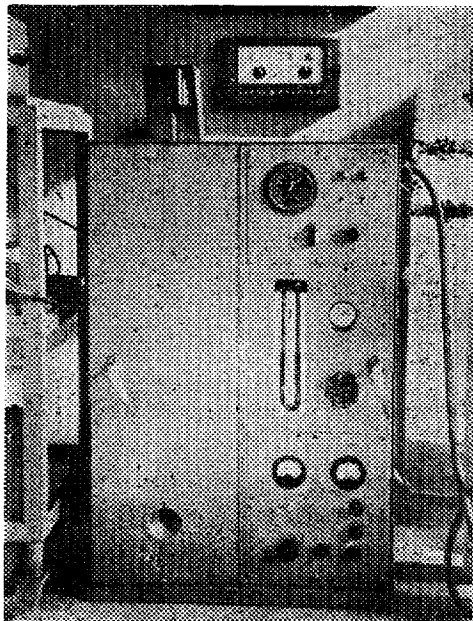


Fig. 1 Gas Chromatograph

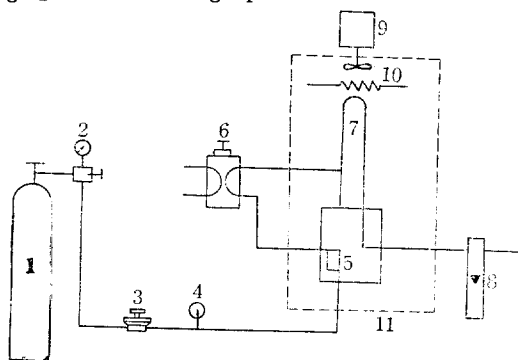


Fig. 2 Schematic Diagram of Gas Chromatograph

- |                                    |                       |
|------------------------------------|-----------------------|
| 1. carrier gas cylinder            | 2. pressure reducer   |
| 3. pressure regulator              | 4. pressure gauge     |
| 5. thermal conductivity cell       | 6. gas sampling valve |
| 7. U-type valve                    | 8. flow meter         |
| 9. air circulating fan             | 10. electric heater   |
| 11. constant air bath (thermostat) |                       |

Carrier gas<sup>(5)</sup>로는 헬륨을 使用하였으며 全體 carrier gas線은 直徑 4.8 mm의 銅管을 使用하였다.

가스 試料用발브<sup>(1)</sup>(gas sampling valve)는 眞鍮로 만들었으며 이 발브의 핸들을 90度씩 回轉시킴에 따라 큰 피펫트와 작은 피펫트에 번갈아 試料를 流入할 수 있게 되어 있다. 檢出器<sup>(1)(2)</sup>(thermal conductivity cell)는 가스 가 cell chamber를 通過하는 방식에 따라 擴散型, 半擴散型 및 直通型으로 區分되는데 本 實驗 裝置로 만든 檢出器는 對照室에 半擴散型, 測定室에 直通型을 取하였다.

Column은 直徑 6 mm의 銅管을 U字型으로 만들어 Fig. 2에서 보는 바와 같이 檢出器와 함께 空氣 恒溫槽에 넣어  $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 以內로 항상 一定한 溫度를 維持하도록 되어 있다.

## 實 驗

文獻<sup>(2)</sup>에 依하면 40~60 mesh의 矽리카겔을 column 充塲物質로 하여 U字型管에 넣고 室溫에서  $\text{CO}_2$ 와  $\text{N}_2\text{O}$ 를 分離하였다고 하나 本 實驗에서 直徑 6 mm 길이 1.8 m의 銅管에 silica gel을 넣고 예비 처리를 한다음에 헬륨을 carrier gas로 하여  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  및 Air 混合物

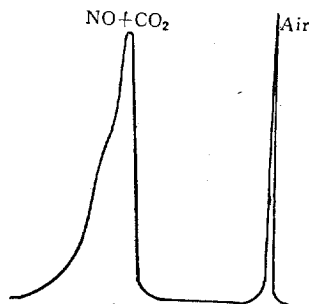


Fig. 3 (Column: silica gel)

分析을 試圖해 보았으나 Fig. 3에 나타난것과 같이 air peak와 약간 모양이 이상한  $\text{N}_2\text{O}$ 와  $\text{CO}_2$ 를 합친 peak 두개만이 나타나 silica gel로서는 室溫에서 이 混合物을 分離할 수 없었다. 이밖에 silica gel을 吸着劑로 하여 Acetone-Dry Ice Bath에서  $\text{N}_2$ 와  $\text{O}_2$ 를 分離하고 低溫에서  $\text{N}_2\text{O}$ 와  $\text{CO}_2$ 를 分離하였다는 報告<sup>(4)</sup>가 있으나 實驗의 번거로움을 피하기 위하여 活性炭素(activated carbon)를 使用하여 分離해 보기로 하였다. 使用한 活性炭素는 Merk社 製品 gas chromatography 用으로 粒度가 0.5 mm~0.75 mm이다. 이 活性炭素를 直徑 6 mm 길이 1 m의 U字型 銅管에 넣고 carrier gas의 流速을 45 ml/min로 하여  $20^{\circ}$ ,  $40^{\circ}$ ,  $60^{\circ}$ ,  $80^{\circ}$  및  $100^{\circ}\text{C}$ 에서 이 混合物을 分析한 結果 Fig. 4~8에서 보는 바와 같이 各 溫度에서 Air,  $\text{N}_2\text{O}$ , 및  $\text{CO}_2$ 의 세 成分으로 완전히 分離할 수 있었다. 空氣는 역시 Merck

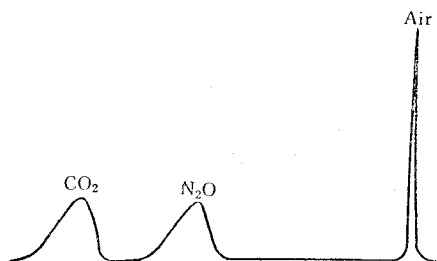


Fig. 4 (at 20°C)

Date.....May, 1968  
 Sample ..... $\text{N}_2\text{O}-\text{CO}_2$ -Air  
 Column length .....1 m. active carbon  
 Oven temperature(°C)....20, 40, 60, 80, 100  
 Detector current .....200 mA  
 Carrier gas.....He  
 Flow rate.....45 ml/min.  
 Recorder range.....10 mV  
 Chart speed.....10 mm/min.  
 Analyst .....W. Young Lee

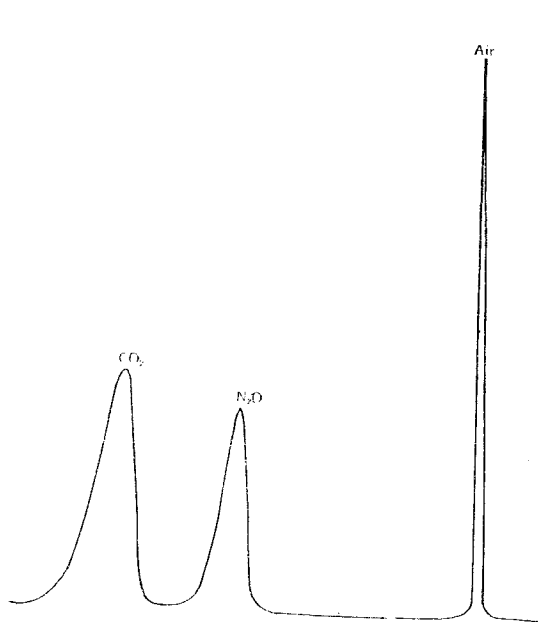


Fig. 5 (at 40°C)

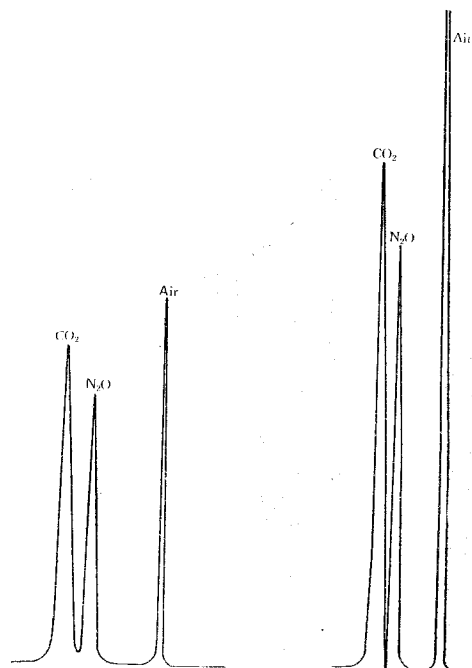


Fig. 7 (at 80°C) Fig. 8 (at 100°C)

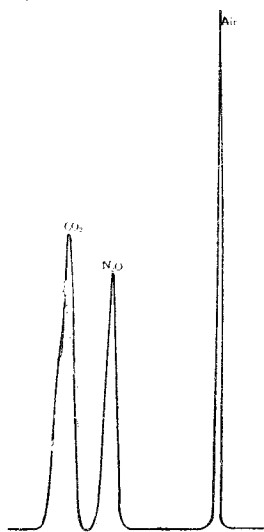


Fig. 6 (at 60°C)

社 製品인 molecular sieve 5 A 를 사용하여  $\text{N}_2$  와  $\text{O}_2$  로 완전히 分離할 수 있었으므로  $\text{N}_2\text{O}$  를 吸入麻酔劑로 사용하였을 경우 人體의 呼吸器를 통해 나오는 排氣를 完全히 成分別로 分析할 수 있음을 確認하였다.

### 實驗 結果 및 考察

이 混和物의 分析에서나 마찬가지로 各 成分의 elution time(流出時間)은 column의 길이에 比例하고 carrier gas의 流速에 反比例하는데 本 實驗에서도 40°C 에서 carrier gas의 流速을 30 ml/min, 45 ml/min, 60 ml/min로 變化시켜 보고 column의 길이를 1 m와 1.8 m로 하여 實驗해본 結果 上記한 原理를 확인하였다.

헤리움을 45 ml/min의 速度로 通했을 때 上記한 各 溫度에서 各 成分의 流出時間을 整理하면 Table. 1과

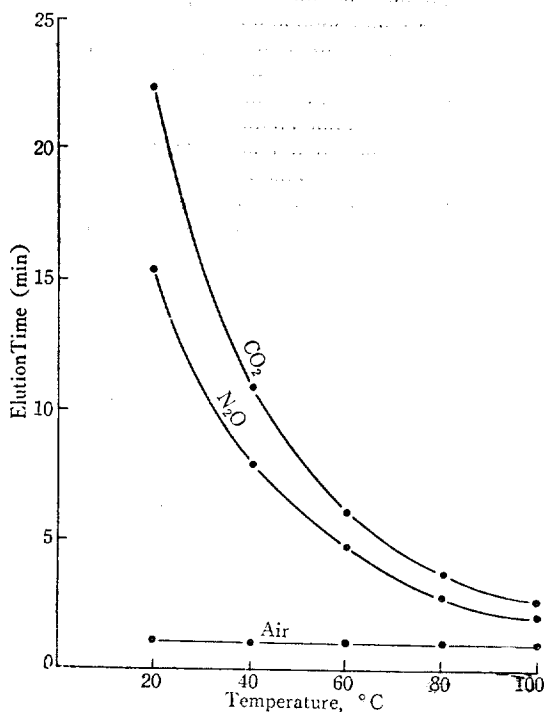


Fig. 9 Elution Time for N<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-Air

같다. 또 이것을 그림으로表示하면 Fig. 9와 같다. Table. 1과 Fig. 9에서 보는 바와 같이 恒溫槽의 溫

Table. 1 Elution Time(min) for Various Gases on 1m. Active Carbon Column

成分 °C	20	40	60	80	100
Air	1	1	1	0.85	0.75
N <sub>2</sub> O	15.25	7.65	4.65	2.75	2.0
CO <sub>2</sub>	22.25	10.5	6.15	3.5	2.5

도가 上昇함에 따라 恒久개스인 空氣의 流出時間에는 거의 變化가 없으나 吸着力이 강한 凝縮性개스인 N<sub>2</sub>O와 CO<sub>2</sub>의 流出時間은 급격히 減少함을 알 수 있다.

Phillips 氏<sup>(6)</sup>에 依하여 gas chromatography의 resolution을 다음式으로 算出할 수가 있다.

Relative peak separation  $S_{12}$

$$S_{12} = \frac{2(t_2 - t_1)}{t_1 + t_2}$$

$t$  = 유출시간(min)

Relative peak sharpness,  $Q$ .

$$Q = \frac{t_1 + t_2}{w_1 + w_2}$$

$w$  = peak 밑면에서의 peak의 폭(min)

Degree of resolution,  $R$ ,

$$R = QS = \frac{2(t_2 - t_1)}{w_1 + w_2}$$

各 溫度에서 N<sub>2</sub>O와 CO<sub>2</sub>의 relative peak separation

Table. 2 Degree of Resolution on N<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> mixture

	20	40	60	80	100
S	0.373	0.314	0.284	0.240	0.222
Q	4.55	4.85	5.01	5.00	4.65
R	1.70	1.52	1.42	1.20	1.03

과 relative peak sharpness로부터 計算한 NO<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub> 두 peak간의 Degree of Resolution은 Table 2와 같은데 이 分離度는 두 物質의 化學的 性質과 column의 效率에 相當한 영향을 받는 값으로 Table. 2에서 보는 바와 같이 20°C에서 Degree of Resolution이 가장 커서 가장 잘 分離함을 알 수 있으나 流出時間이 다른 溫도와 比較하여 너무 長어서 헤리움의 소비가 많고 100°C에서는 流出時間이 짧아서 헤리움의 소비가 적지만 Degree of Resolution이 작고 peak의 sharpness가 커서 peak面積을 計算하기가 어려움을 알 수 있으며 恒溫槽의 溫度維持에 많은 熱 energy를 필요로 하여 各 Table과 Fig.로부터 Data를 종합 分析해보면 이 混合物을 分析하는데는 40°C~60°C에서 하는것이 가장 適合함을 알 수 있다.

## 引用文獻

1. 硝安의 熱分解反應速度 化學공학 2(1) 3(1964)
2. Response Time and Flow Sensitivity of Detectors for Gas Chromatography. Anal. Chem. 31 225(1959)
3. 雨宮良三, 가스 크로마토그래피, 共立出版株式會社 昭和 36年
4. Gas chromatographic separation of some permanent gases on silica gel at reduced temperature. Anal. Chem. 29. 1541(1957)
5. Effect of Different carrier Gases on Retention Times in Gas-Adsorption Chromatography Anal. Chem. 29 567 (1957)
6. Units of Measurement in Gas Chromatography Anal. Chem. 30 1590(1958)
7. Terms and Units in Gas Chromatography Anal. Chem. 30 1586(1958)