

글로우 방전을 이용한 기체크로마토그래피 검출기

韓鍾洙¹ · 宋承鎭

전남대학교 자연과학대학 화학과

(1990. 12. 12 접수)

A Gas Chromatographic Detector using Glow Discharge

Chong Soo Han¹ and Seung Ho Song

Department of Chemistry, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

(Received December 12, 1990)

요 약. 헬륨 흐름에서 글로우 방전을 이온화원으로 사용한 기체 크로마토그래피의 검출기 특성을 연구하였다. 방전전극 사이의 거리가 1 mm일 때, 400 V/mm의 전장의 세기 이상에서 10^{-6} A 이상의 방전 전류가 관찰되었다. 유기물의 검출에는 0.1~0.3 mA의 방전전류가 적당하였다. 순수한 헬륨의 흐름에서는 10 ml/min 이상의 유속에서 방전전류가 거의 일정하였으나, 0~30 ml/min의 유속에서는 적은양의 유기물의 주입에 의해 방전이 쉽게 사라졌다. 여러 화합물에 따른 방전전류의 감소로부터 글로우 방전 이온화 기체 크로마토그래피 검출기의 감도는 그 화합물의 분자량에 크게 영향받음을 알았다.

ABSTRACT. Characteristics of a gas chromatographic detector using glow discharge as the ionization source was studied in helium flow. Discharge current greater than 10^{-6} A was observed from the electric field 400 V/mm for the electrode distance 1 mm. The discharge current of 0.1~0.3 mA could be used for the detection of organic compounds. Discharge current was almost constant for the helium flow rate greater than 10 ml/min, but the discharge was easily disappeared by an injection of a small amount of organic compound in the flow rate of 0~30 ml/min. From the decrement of the discharge current depend on several compounds, it was suggested that the sensitivity of the glow discharge ionization chromatographic detector is strongly influenced by the molecular weight of the compounds.

서 론

기체 크로마토그래피는 그 높은 분리능과 구조상의 간편성 때문에 휘발성 물질의 정성 정량 분석에 널리 쓰이고 있다. 기체 크로마토그래피의 감도는 주로 검출기에 의존하며 여러 종류의 검출기들이 개발되고 조사되었다. 기체 크로마토그래피 검출기의 한 종류로서 이온화 검출기가 널리 쓰이고 있으며, 이온은 산소-수소 불꽃(FID)²⁻⁴, 방사선원(Electron Capture Detector, ECD와 He Ionization Detector, HID)⁶⁻⁸ 및 열(Thermionic Ionization Detector, TID)^{9,10}에 의해 형성된다. 본 연구에서는 질량분석법이나 원자 흡광분석법에 쓰이는 글로우 방전¹¹⁻¹⁴에서 이온화가 일어남에 착안하여 이온화

에너지가 큰 헬륨의 흐름에서 전극방전으로 헬륨 이온을 형성하고 다른 주입물에 의한 방전전류의 변화로부터 주입물의 양을 정량할 수 있는 글로우 방전 이온화 검출기를 제작하고 그 특성들을 조사하였다. 본 연구에서 기술한 글로우 방전형 검출기는 주입물질의 이온전류에 관계되는 방전전류를 방전 전극에서 바로 측정한다.

실 험

전체적인 실험장치는 Fig. 1과 같다. 운송기체인 헬륨은 시료주입부(injector)와 분리관(column) 및 글로우 방전을 이용한 검출기(detector)를 지나 대기로 배출된다. 따라서 모든 실험에서 검출기 내

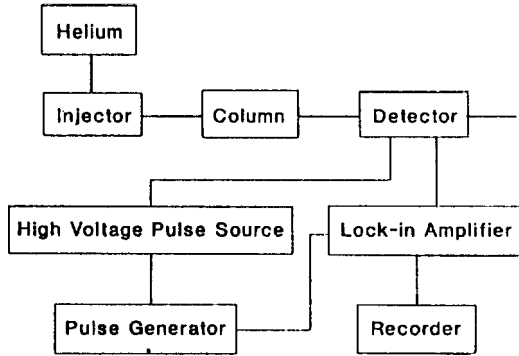


Fig. 1. Block diagram of the experimental setup.

부의 헬륨의 압력은 대기압과 같다. 원리적으로 검출기 내의 전극에 가해진 고전압에 따른 방전전류의 세기가 주입부에 주입된 화학물질들에 의해 어떻게 변화하는지를 관찰하였다. 고전압 방전에 의한 방전전극의 손실을 줄이고 그에 따른 방전전류의 시간에 따른 처짐(drift)을 최소화 하며 장차 이온 끌림속도에 의한 정성 분석을 시도하기 위해 검출기에 펄스형 고전압을 가해주고 방전전류를 잠금증폭기(Lock-in amplifier)로 측정하였다.

펄스형 고전압(0~1400 V)을 얻기 위하여 Fig. 2와 같은 장치를 조립하였다. 트랜지스터 Q2로부터 얻어지는 고전압 펄스는 전압 선택 스위치 S1과 S2 및 트랜지스터 Q6에 가해지는 논리펄스의 주파수에 의해 제어되며 헬륨을 이온화시키고 이온화된 입자를 가속한다. 실험에서 펄스의 높이를 HV1 및 HV2로 기술했으며 거의 모든 실험에서 170 Hz의 주파수를 사용하였다. 어떤 전장의 세기에서 방전이 시작되면 방전전류는 급격히 증가하나, 곧 지수함수적으로 감소하여 1 msec 내에 일정한 값에 이르는데 본 실험에서는 급격하게 변화하는 방전전류 부분은 버리고 정상상태에 도달했을 때의 전류를 취했다. 방전전류를 제한하고 그 안전성을 높이기 위해 사용한 저항 R의 값은 880 kohm이었고, 실험 결과들에서 기술한 전압값은 Q2의 출력에서 정상상태의 전류에 의한 전압강하를 감한 전극 사이의 실제 전압이다.

검출기로 사용된 방전관은 Fig. 3에서 처럼 테프론과 스테인레스 스틸로 제작하였고, 금 도금된 구리판(cathode)과 잘린 원뿔(anode, 바라보는 면의

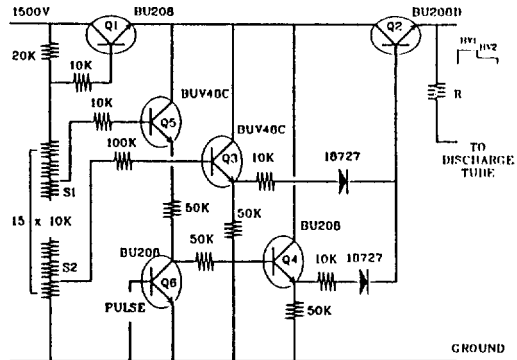


Fig. 2. Schematic diagram of high voltage source for the glow discharge ionization detector.

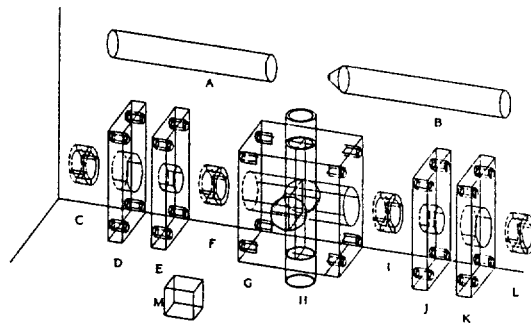


Fig. 3. Perspective drawing of the glow discharge ionization detector. Electrodes (A, B), Teflon sleeves (C, F, I, L), Teflon blocks (E, J), stainless steel blocks (D, G, K), column (H) and 1 cm×1 cm×1 cm cube (M) to estimate the size of the detector.

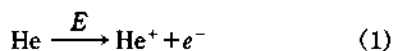
넓이 : $3.1 \times 10^{-6} \text{ m}^2$)이 전극으로 사용되었다. 검출기 내부의 부피는 1 cm^3 정도였으며 방전현상은 부착된 운모창을 통하여 관찰할 수 있었다. 방전전극 사이의 거리는 간단한 나사용적임으로 조절하였다. 전극 사이의 거리가 증가하면 방전 개시전압은 높아지고 같은 전장의 세기에서의 방전전류의 값이 급격히 증가하며 주입물질에 대한 방전의 안정성이 향상되었다. 조립된 고전압원의 출력전압을 고려하여 모든 실험에서 전극 사이의 거리를 1 mm로 유지하였다. 검출기는 300 K 정도로 가열하여 주입된 유기물질들이 응축되지 못하도록 하였다.

검출기의 특성을 알기 위해서 Porapak Q가 채워진 1 m의 스테인레스관을 분리관으로 하여 물, acetone, methylethylketone, ethyl alcohol, isopropyl alcohol, n-propyl alcohol, tetrachloromethane,

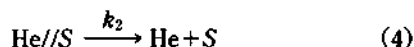
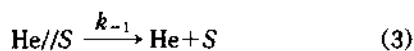
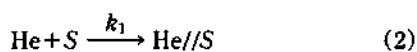
benzene 등을 주입 상대적 감도를 측정하였다.

결과 및 고찰

헬리움의 이온화. 헬리움 원자가 전장의 세기 E 에서 양극에 접근 충돌하면 헬리움 이온이 형성되고 또 가속되어 이온화 전류가 흐르게 된다. 전체적 반응은



이 되며, 헬리움의 초기이온화는 단일과정 (2), (3), (4) 등으로 표현할 수 있다.



여기서 S 및 k_1 , k_{-1} , k_2 는 각각 표면 및 해당 속도상수들이다. $\text{He} // S$ 는 표면과 헬리움 원자가 상호 작용하는 상태로서 이 경우에는 단일과정 (4)가 일어날 수 있는 거리에 접근된 헬리움을 나타낸다. $\text{He} // S$ 에 대한 정류상태 근사에 의해

$$[\text{He} // S]_s = k_1[\text{He}][S] / (k_1[\text{He}] + k_{-1} + k_2) \quad (5)$$

을 얻고, 헬리움 이온의 전극에서의 초기 생성속도는

$$n_s = d[\text{He}^+] / dt = k_1 k_2 [\text{He}][S] / (k_1[\text{He}] + k_{-1} + k_2) \quad (6)$$

이 된다. 여기서 $[\text{He}]$ 는 금속 전극에 충돌하는 헬리움의 양으로 헬리움의 압력 및 유속과 관련된다. 단일과정 4는 터널링 현상의 한 종류로 반응속도 상수 k_2 는 전장의 세기와 표면에서 헬리움까지의 거리 및 헬리움의 이온화에너지 IP 의 함수가 될 것이다.

이온화된 헬리움은 양극에서 음극으로 이동하면서 주위의 기체분자들이 충돌한다. 이온화된 입자의 이동속도 v 는

$$v = eE \tau / m \quad (7)$$

이다. 여기서 e , m 및 τ 는 각각 이온화된 입자의

전하, 질량 및 충돌시간이다. 충돌시간은 충돌수 Z 의 역수로서 입자의 지름 ρ , 단위체적 당의 입자수 n_1 등으로 주어진다.

$$\tau = 1/Z = 1/(\pi \rho^2 n_1 v) \quad (8)$$

입자의 속도는 열운동과 전장에서의 가속에서 얻어진 속도들의 합이나 본 실험조건인 1기압, 상온, 1000 V/mm의 전장의 세기에서는 상대적으로 열운동의 기여가 적으므로 식 (7)과 (8)로부터 이동속도를 구할 수 있다.

$$v = \sqrt{eE / (m \pi \rho^2 n_1)} \quad (9)$$

이온화된 입자가 중성 헬리움 원자와 충돌하여 중성 원자를 전리시킬 확률 p_1 은 헬리움의 이온화에너지와 이온의 운동에너지의 함수일 것이며, 두 극간의 거리 d 에서 한 이온에 의해 형성된 헬리움 이온수 N 은

$$N = (1 + p_1)^{Zd/v} \approx \exp(d p_1 / \pi \rho^2 n_1) \quad (10)$$

이고 추측되는 전극의 단위면적당 방전전류는

$$i = \frac{k_1 k_2 [\text{He}][S]}{k_1[\text{He}] + k_{-1} + k_2} \cdot \exp\left(\frac{d p_1}{\pi \rho^2 n_1}\right) \cdot \frac{e^{3/2} E^{1/2}}{\pi^{1/2} \rho m^{1/2} n^{1/2}} \quad (11)$$

이다.

헬리움 기체의 압력이 높고 전극 사이의 거리가 일정할 때 방전전류는 $k_2 p_1$ 및 $E^{1/2}$ 에 의해 지배된다. Fig. 4는 전극 사이 거리 1 mm, 일정한 HV2에서 가해진 전장의 세기 HV1에 따른 정상상태의 방전전류의 세기를 60 ml/min의 헬리움 흐름에서 조사한 것이다. 400 V/mm 보다 적은 전장의 세기에서는 주어진 실험조건에서 방전전류는 10^{-6} A 보다 적었는데 이는 전극에서의 이온화과정과 헬리움 흐름 중의 충돌에 의한 중성 헬리움의 전리가 적기 때문이라 할 수 있다. 550 V/mm 보다 높은 전장의 세기에서의 갑작스러운 방전전류의 증가는 충돌 전리확률의 증가에 기인한다고 설명되며, 400~540 V/mm 영역에서는 방전전류가 주로 k_2 와 $E^{1/2}$ 에 관계된다고 생각된다.

Fig. 5는 전극 사이 거리 1 mm, 540 V/mm(HV1

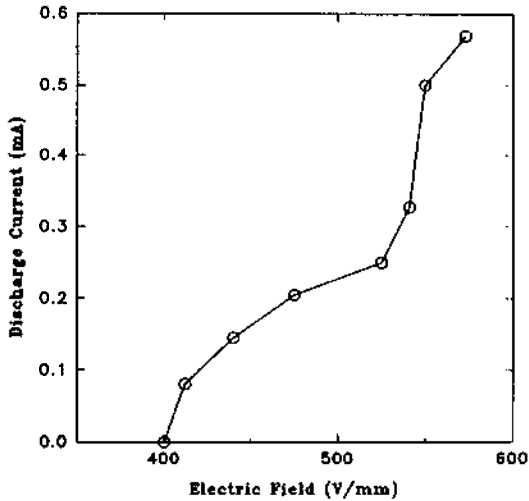


Fig. 4. Effect of electric field on discharge current (HV2=200 V, He flow rate=60 ml/min, distance between the electrodes=1 mm).

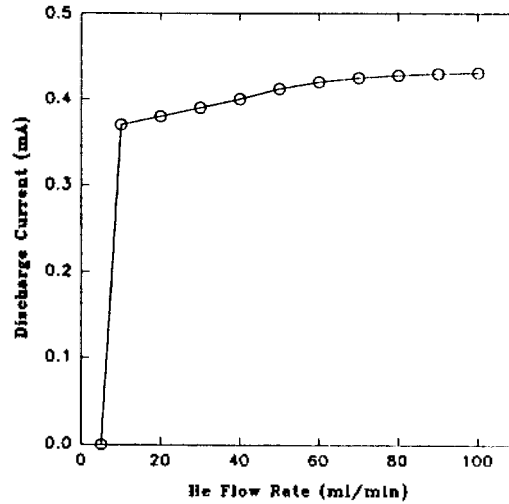


Fig. 5. Effect of He flow rate on discharge current (HV1=HV2=540 V, distance between the electrodes=1 mm).

=HV2)의 전장의 세기에서 헬륨의 유속에 따른 방전전류의 크기를 나타내었다. 10 ml/min 보다 낮은 유속에서는 방전전류가 유속에 따라 증가하였고 20~60 ml/min의 유속에서는 거의 일정한 방전전류를 보여 주었다. 이러한 결과는 확실치는 않으나 10 ml/min 이상의 유속에서는 $[He]k_1 > k_{-1} + k_2$ 의 조건이 만족되어 방전전류가 헬륨의 유속에 크게 영향받지 않기 때문이라 볼 수 있다.

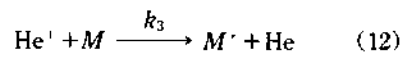
글로우 방전을 이용한 기체 크로마토그래피 검출기. 헬륨의 흐름에 μ 단위의 물질을 주입하면 그 물질이 방전관을 지날 때 방전전류가 급격하게 감소한다. 주어진 실험조건에서 헬륨의 유속이 30 ml/min 이하일 때는 유기물질 액체 0.1 μ 단위의 주입에 의해 방전이 사라지고 수 초동안 방전이 일어나지 않았다. 방전현상이 사라짐은 주입물질에 의한 방전극면의 오염에 의한 것으로 검출기의 검출한계가 된다. 일반적으로 탄소가 포함된 물질들에서 그 검출 한계가 낮으며, 방전이 되살아나는 시간은 헬륨 유속과 검출기의 온도에 의해 크게 좌우된다. 본 연구에서는 검출기의 온도를 300 K, 전극 사이의 거리 1 mm, 전극 사이의 전압 500 V (HV1)와 100 V(HV2), 헬륨의 유속 60 ml/min의 조건에서 검출기의 특성을 조사하였다. Table 1은 몇 가지 물질에 대한 글로우 방전형 기체 크로마

Table 1. Relative response of the glow discharge ionization detector for some compounds (HV1=500 V, HV2=100 V, distance between the discharge electrodes=1 mm)

Compound	Relative Response(Area/mole)
H ₂ O	40
C ₂ H ₅ OH	95
CH ₃ COCH ₃	59
2-C ₃ H ₇ OH	81
1-C ₃ H ₇ OH	78
CH ₃ COC ₂ H ₅	112
C ₆ H ₆	122
CCl ₄	149

토그래피 검출기의 상대적 감도를 나타낸 것이다.

헬륨 이온이 존재하는 헬륨의 흐름속에 소량의 다른 기체 분자가 존재하면 헬륨은 그 기체 분자를 전리하게 될 것이며 기체 전리속도는 식 (13)으로 표현된다



$$d[M^+]/dt = k_3[He^+][M] \quad (13)$$

헬륨은 다른 분자나 원자들보다 그 이온화에너지가 높아 반응 (12)는 비교적 쉽게 일어나리라 기대되어 주입된 분자의 헬륨 이온에 의한 이온화

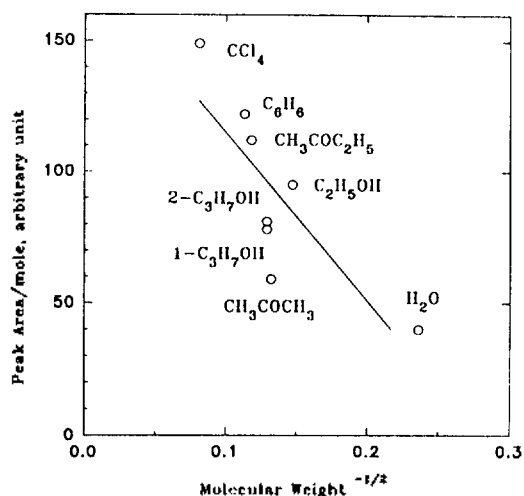


Fig. 6 Relative response of the glow discharge ionization detector vs. (molecular weight)^{-1/2} of some organic compounds (HV1=500 V, HV2=100 V, distance between the electrodes=1 mm).

속도는 주입된 분자의 양에 비례하게 된다. 물질주입에 따른 방전전류의 감소는 식 (11)에서 알 수 있듯이 주입된 분자이온의 운동속도와 헬륨 이온의 운동속도의 차이 및 헬륨 이온에 의한 중성 헬륨의 재이온화의 정도에 의해 지배된다. Fig. 6은 몇 가지 주입물질에 대해 몰 당의 감도를 분자량의 역수의 제곱근에 대해 그려본 것으로 일반적으로 분자량이 클수록 상대적 감도가 증가함을 볼 수 있다.

글로우 방전을 이용한 기체 크로마토그래피 검출기의 검출한계는 주입물질이 없을 때의 방전전류의

안정성에 따라 크게 다르나 본 실험실에서 제작한 검출기(전극 거리 1 mm)는 에틸알코올 기준으로 1.0~0.001 μl ($17 \times 10^{-6} \sim 17 \times 10^{-9}$ mole)의 검출가능 범위를 가졌으며 0.5~0.005 μl 의 범위에서 좋은 선형성을 보여주었다.

인용 문헌

1. A. T. James and A. J. P. Martin, *Biochem. J.*, **50**, 679(1952).
2. A. T. Blades, *J. Chromatogr. Sci.*, **8**, 414(1970).
3. D. M. Douglas and B. A. Schaeffer, *J. Chromatogr. Sci.*, **7**, 433(1969).
4. M. J. Dressler, *J. Chromatogr.*, **42**, 408(1970).
5. F. W. Karasek and D. M. Kane, *Anal. Chem.*, **45**, 576(1973).
6. J. E. Lovelock, *J. Chromatogr.*, **1**, 35(1958).
7. P. J. Bourke, R. W. Dawson, and W. H. J. Denton, *Chromatogr.*, **14**, 387(1964).
8. S. R. Lipsky and M. M. Shahin, *Nature (London)*, **197**, 625(1963).
9. B. Kolbe and J. Bishoff, *J. Chromatogr. Sci.*, **12**, 625(1974).
10. T. Fujii and H. Arimoto, *Anal. Chem.*, **57**, 2625 (1985).
11. W. W. Harrison and C. W. Magee, *Anal. Chem.*, **46**, 461(1974).
12. D. S. Gough, *Anal. Chem.*, **48**, 1926(1976).
13. D. A. Ryan, S. M. Argentine, and G. W. Rice, *Anal. Chem.*, **62**, 853(1990).
14. D. C. Duckworth and R. K. Marcus, *Anal. Chem.*, **61**, 1879(1989).