

글로우방전을 이용한 가스크로마토그래프 검출기의 개발

김효진* · 박일영* · 장성기** · 김박광** · 박만기**

*동덕여자대학교 약학대학, *한국화학연구소, **서울대학교 약학대학

(Received October 20, 1992)

Glow Discharge as Detector for Gas Chromatography

Hyo Jin Kim[#], Il Young Park^{*}, Sung Ki Jang^{**}, Bak-Kwang Kim^{**} and Man Ki Park^{**}

[#]Department of Pharmacy, DongDuck Women's University, Seoul, 136-714, Korea

^{*}Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-606, Korea

^{**}Department of Pharmacy, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

Abstract—The changes in discharge current, emission and/or oscillation frequency of the electric oscillation of a glow discharge are the potential sensitive measure of the concentration of an impurity in the argon plasma supporting gas. A single jet enhanced glow discharge has been interfaced with the gas chromatograph *via* 1/8" O.D. tube with a heating pad to study the changes in discharge current. To investigate the optimum operating conditions of the glow discharge system as detector for gas chromatography, pressure, gas flow rate, discharge current, distance between the anode and the cathode have been studied.

Keywords □ Glow discharge, gas chromatography, detector, current

가스크로마토그래프의 검출기로는 불꽃이온화(flame ionization detector), 열전도도(thermal conductivity detector)를 비롯하여 수십 종에 이르고 있다. 이들 검출기 중에서 질량분석 검출기와 최근에 개발된 마이크로선 유도플라즈마 검출기(microwave induced plasma detector)들은 정성분석까지 가능하기 때문에 많이 사용이 되고 있으나 장비가 비싼 관계로 계속 새로운 검출기 개발에 관한 연구가 이루어지고 있다. 그 중에서 글로우방전장치(glow discharge device)는 1내지 10 torr 정도의 저기압하에서 양쪽 전극에 수백볼트 정도의 전압을 가해주면 방전이 일어나며 만일 시료가 가스와 함께 방전관에 주입된다면 여러 가지 변화가 일어난다. 첫째, 시료의 이온화로 인한 방전전류 및 전압의 변화 둘째, 플라즈마

진동(plasma oscillation)의 변화 및 셋째로 시료가 분해되면서 원소들이 가스의 중간체나 이온들과 충돌에 의해 고유의 파장을 발광한다. 따라서 가스크로마토그래프의 검출기로서 글로우방전장치를 사용하게 되면 전류나 전압의 변화 및 진동수의 변화를 측정하든지, 또는 발광하는 특유의 파장을 검출함으로써 가능하다.

글로우방전에서 아르곤 중간체를 생성하기 위한 아르곤 이온화형 검출기는 Lovelock¹⁾이 개발한 광이온화 검출기나 Karmen과 Bowman²⁾에 의한 직류 글로우방전 검출기와 유사하다. 이 검출기들은 유기물 시료와 중간체 아르곤 원자와의 충돌시 발생하는 시료의 이온화 정도를 측정하는 것이다. 상용화된 것으로는 헬륨가스에서 코로나방전을 이용하여 유기물이 통과할 때 발생하는 이온화 정도를 측정하는 검출기가 고안되었다.³⁾ 그러나 이것은 감도는 좋으나 선택성은

[#]본 논문에 관한 문의는 이 저자에게로

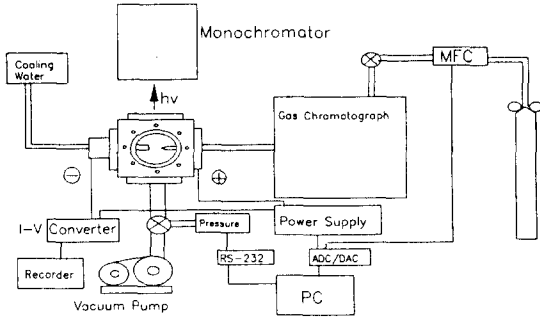


Fig. 1—Schematic diagram of glow discharge source for GC detector.

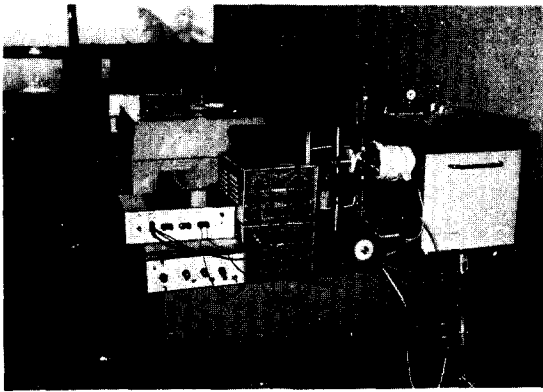


Fig. 2—Photograph of the glow discharge source for GC detector.

낮은 검출기에 속한다.

유기물의 발광 스펙트럼은 1920년대 Stewart⁴⁾에 의해 처음 연구가 되었고 최근 비슷한 연구가 다시 시도되고 있다. 초기에는 분자의 관용기로부터 나오는 발광 스펙트럼을 정성, 정량분석에 사용하려 하였으나 광의 세기가 너무 약하거나 애매하여 실용화 되지는 못하였다.⁵⁾ 그러나 불활성 기체의 분석은 가능하였으며 Mouren이나 Lepape⁶⁾에 의해 Xenon 가스중 불순물로 함유된 크립톤 가스를 분석하였다. 유기물이나 무기물의 발광 스펙트럼을 가장 효과적으로 응용한 것은 바로 가스크로마토그래프의 검출기로서 사용되고 부티인데, 최초로 Sternberg와 Paulson⁷⁾과 Grant⁸⁾에 의해서 이루어졌다. 그러나 그들은 탄화수소 연료를 이용한 불꽃과 Telsa 코일을 이용하여 총 발광치를 측정하였고 최근처럼 monochromator를 이용하여 단색 파장에 의한 분리를 시도하지는 않았다.

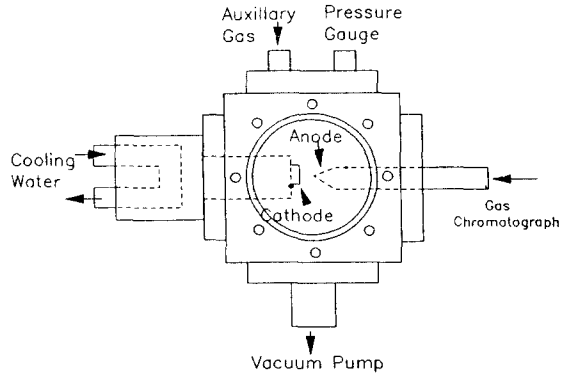


Fig. 3—Schematic diagram of a single jet glow discharge source for GC detector.

최초의 가스크로마토그래프 분광발광형 검출기는 MacCormack, Tong Cooke⁹⁾, Braman¹⁰⁾과 Bache와 Lisk 등¹¹⁾에 의해 개발되었다. McCormack 등⁹⁾은 최초로 마이크로선 유도플라즈마에 의하여 원자선 발광 스펙트럼을 측정하였고 그 결과 낮은 검출한계, 좋은 선택성을 얻을 수 있었다. Braman은¹⁰⁾ 수소불꽃을 유기물의 검출에 이용하였으며, 또한 불꽃발광 및 이온 검출기를 동시에 사용하여 상대 발광 강도를 측정하여 화합물의 확인에 응용하였다.

마이크로선 유도플라즈마¹²⁻¹⁴⁾, 헬륨 플라즈마(helium after glow plasma)¹⁵⁾는 대기압에서 가스크로마토그래프의 검출기로서 매우 성공적으로 사용되고 있으며, 저 압력 플라즈마 장치는 높은 전자운동 온도 때문에 높은 여기전위 에너지를 가진 물질을 여기시키는데 사용된다.¹⁶⁾ 저압 플라즈마는 가스크로마토그래프의 검출기로 사용될 때 저압을 유지하므로 분석 속도를 빨리 할 수 있는 잇점이 있다.¹⁷⁻¹⁹⁾ 글로우방전 플라즈마는 고체에서 금속원소들을 분석하거나 용액 중 잔류하는 시료의 측정에 성공적으로 응용되어 왔다.²⁰⁻²²⁾ 글로우방전 플라즈마는 마이크로선 유도플라즈마 장치와 마찬가지로 가스크로마토그래프의 원소 특성 검출기로 사용되며, 장점으로는 마이크로선 유도플라즈마 검출기가 가지는 장점 뿐만 아니라 상대적으로 값싸게 장치를 만들 수 있으며 적은 전력으로도 플라즈마를 유지할 수 있고 상대적으로 작은 크기의 검출기가 제작 가능하다.

본 연구는 글로우방전장치를 가스크로마토그래프의 검출기로 개발하기 위하여 측정 가능한 세 가지의

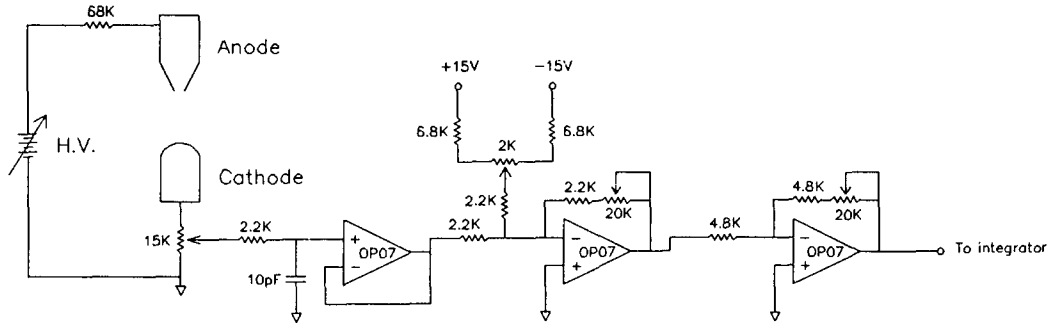


Fig. 4—Circuit diagram of the current measurement.

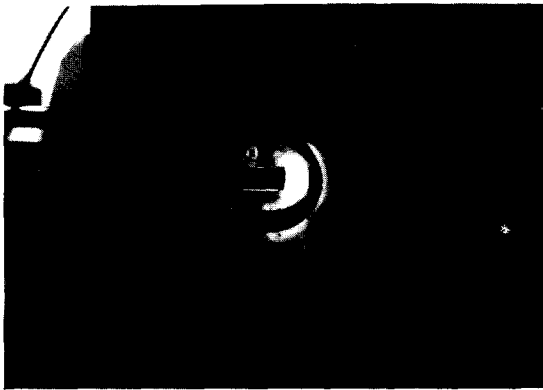


Fig. 5—Photograph of the negative glow from the glow discharge source.

변수 즉 방전전류/방전전압, 플라즈마진동, 방출스펙트럼 중 가장 기본적인 방전전류와 전압의 변화를 방전에 영향을 미치는 압력, 가스흐름, 방전전류, 음극재질, 양극 및 음극과의 거리 등을 변화시키면서 측정하였다.

실험방법

본 실험을 수행하기 위하여 Fig.1과 같이 가스크로마토그래프 및 검출기로서 글로우방전장치를 설계 제작하였다. Fig.2는 실제 모습을 사진으로 나타낸 것으로 본 연구에 사용한 가스크로마토그래프는 Pye-Unicom사의 GC-MS중 GC 부분만을 사용하였으며 column는 Porapak Q를 사용하였다. 검출기로는 본 연구실에서 설계하고 한국표준연구소 공작실에서 제작한 6 way chamber를 변형하여 만든 글로우방전

장치를 사용하였다. 글로우방전을 작동하기 위하여 전원부는 400 V power supply(Heath Co. USA) 두 대를 직렬로 연결하였으며 글로우방전내에 일정한 압력을 유지하기 위하여 우성진공의 300 L/min 진공 펌프를 사용하였다. 또한 가스탱크로부터 일정한 양의 가스를 흘려 보내기 위하여 Mass Flow Controller (MKS)를 사용하였다. 방전관내의 압력은 convectron gauge(Gransville philips 275)를 사용하였으며 방전관내의 압력을 조절하기 위하여 방전관과 진공펌프 사이에 밸브를 연결하였다. Fig.3는 글로우방전관의 확대 그림으로서 음극부분은 필요한 경우 방전에 의하여 뜨거워짐을 방지하기 위하여 냉각수를 통과시켰다. 음극은 지름이 0.5 cm인 구리막대를 사용하였으며 필요한 경우 교체될 수 있도록 하였다. 양극은 가스크로마토그래프에 연결되었으며 음극의 끝 부분은 0.1 mm의 구멍을 통하여 시료가 방전관내로 주입되도록 고안하였다. 방전을 시킬 때에 흐르는 전류의 변화를 관찰하기 위하여 Fig.4과 같은 회로를 제작하였다. 과부하를 방지하기 위하여 68 K ohms 저항을 직렬로 연결하였으며 흐르는 전류는 가변저항을 통하여 감도를 조절할 수 있도록 하였다. Fig.5는 방전이 되고 있는 음극부분의 플라즈마 부분을 사진으로 나타낸 그림이다.

결과 및 고찰

압력과 가스흐름이 전류와 전압에 미치는 영향— 글로우 방전을 유지하는데 있어서 가스 압력은 가스의 이온화와 sputtering에 매우 중요한 요소 중에 하나이다. 일반적으로 압력이 낮을수록 가스의 운동에너지

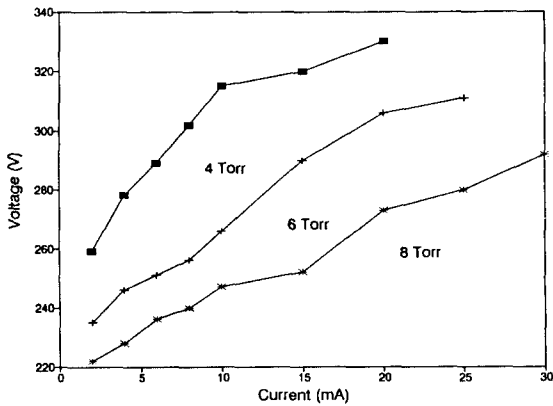


Fig. 6 - Effect of pressure on current-voltage relationship.

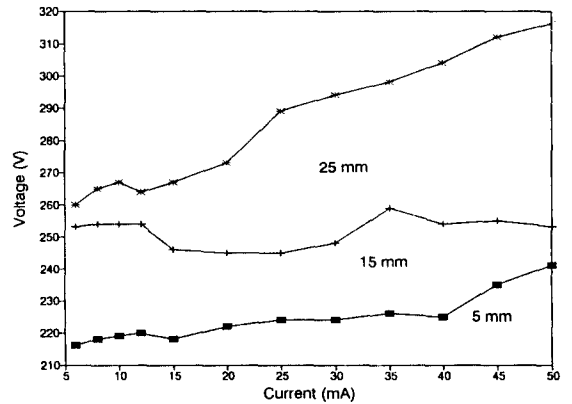


Fig. 8 - Effect of discharge gap on current-voltage relationship.

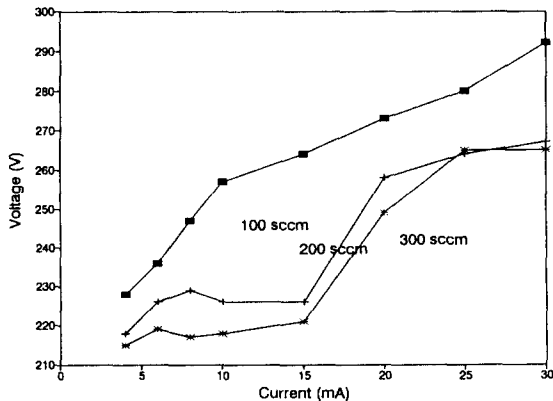


Fig. 7 - Effect of gas flow rate on current-voltage relationship.

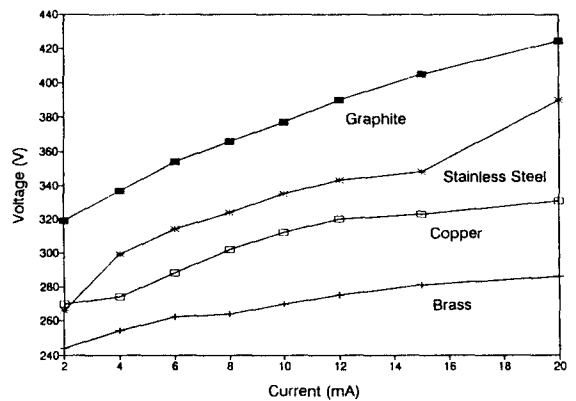


Fig. 9 - Effect of cathode material on current-voltage relationship.

지와 평균 자유거리(mean free path)가 길어짐에 따라 sputtering이 늘어나고 압력이 높을수록 가스밀도가 늘어남에 따라 중간체의 증가, 시료의 이온화 경향이 커진다. Fig. 6는 방전 전류와 전압이 방전관내의 압력에 따라 변화하는 양상을 도시하였다. 일반적으로 압력이 낮을수록 일정한 전류가 흐르기 위하여 높은 전압이 측정되었다.

방전관내로 유입되는 가스흐름의 양이 방전에 미치는 영향은 별로 알려져 있지 않으며 최근에는 글로우 방전에 많은 변화가 있음이 보고되고 있다. 일정한 압력에서 유입되는 가스 흐름을 변화시키기 위하여 진공펌프와 글로우방전 검출기 사이에 needle valve를 연결하여 조절하였다. Fig. 7은 8 torr 압력에

서 가스흐름을 100 sccm, 200 sccm, 300 sccm으로 변화시키면서 전류와 전압과의 상관관계를 측정하였다. 특이한 것은 가스를 방전관에 부착된 내경이 1/4"인 auxillary관을 통하여 주입하였을 때는 큰 변화가 없었으나 내경이 0.1 mm인 양극을 통하여 주입하였을 때는 압력이 증가하는 것과 비슷한 변화가 측정되었다. 또한 수일간 방전을 시킨 후 마모된 음극표면을 보면 가스가 와닿는 한 부분이 특이하게 마모가 많이 되었다. 방전압력과 가스흐름을 조절하였을 때 때로는 양극부분에서 anode glow와 positive column이 연장되어 음극으로 까지 연장되는 것이 관찰되었다. 따라서 가스가 내경이 0.1 mm인 양극을 통하여 주입하였을 때는 큰 압력차이에 의하여 빠른 속도의 가

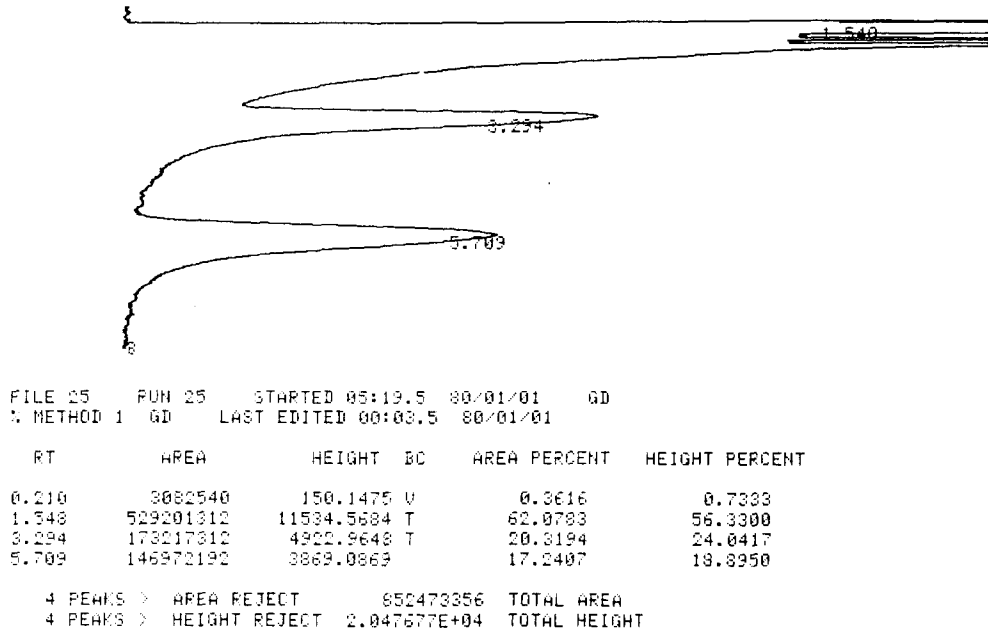


Fig. 10—Chromatogram of butanol with internal standard of propanol.

스가 음극쪽으로 마치 분사되는 것처럼 높은 압력지역이 형성되어 이곳을 통하여 대부분의 전류가 흐르기 때문에 이곳에 밝은 플라즈마가 형성된다고 생각된다. 실제 압력을 측정하는 지역과 실제 방전이 형성되는 음극과 양극 사이에는 약간의 압력차이가 생길 수 있으며 더구나 빠른 속도의 가스흐름이 양극을 통하여 음극쪽으로 흐를 경우에는 Fig. 7와 같이 가스흐름을 증가시켰을 때는 국부적으로 압력이 증가되는 것과 같은 효과가 예상된다.

양극과 음극과의 거리가 방전에 미치는 영향—방전이 형성되는 양극과 음극과의 거리를 변화시키면서 방전전류와 전압과의 관계를 Fig. 8에 도시하였다. 압력은 5.4 torr, 100 sccm 가스흐름속도에서 5 mm, 15 mm, 25 mm로 거리를 변화시켰을 때 일정한 전류에서 거리가 멀수록 높은 방전전압이 측정되었다. 또한 전류의 변화에 대한 전압의 변화의 비는 거리가 멀수록 증가하였다.

음극재질의 방전에 미치는 영향—Fig. 9는 5.4 torr의 압력과 100 sccm 가스흐름속도에서 음극으로 사용되는 재질을 변화시키면서 방전전류와 전압과의 관계를 나타낸 그림이다. 10 mA의 전류를 흘려보내기 위하여 황동은 260 V, 구리는 300 V, 스테인리스강인 경우

320 V, 그라파이트인 경우 370 V가 측정되었다. 음극 재질의 변화에 대한 방전전류와 전압과의 관계 변화는 sputtering되는 정도에 따라서 변화가 되며 본 연구의 특성상 음극마모가 문제가 될 경우 sputtering이 가장 적게 일어나는 그라파이트가 가장 적절하나 시료의 이온화를 높이기 위하여는 황동이 적절하다. 따라서 본 연구에서는 이 두 가지 점을 고려한 구리를 음극으로 선택하였는데 스테인리스강인 경우 상대적으로 방전이 불안정하므로 선택에서 제외하였다.

방전전류, 압력과 가스흐름이 피이크에 미치는 영향—Fig. 10은 메틸알콜에 프로판올과 부탄올이 각각 0.1%(vv/v) 함유된 시료 0.5 μ l를 주입하여 얻은 크로마토그램이다. 이 중 메틸알콜은 용매로 프로판올은 내부표준물질로 부탄올은 시료로 사용하였다. Fig. 11은 방전전류를 증가시키면 시료를 각기 분석한 그림으로 방전전류가 증가할수록 피이크의 면적이 증가하며 내부표준물질로 보정한 피이크의 면적 및 피이크의 크기는 압력의 변화와 마찬가지로 거의 일정한 값을 보여준다. 그러나 방전전류를 10 mA 이상으로 할 경우에는 sputtering에 의한 음극손실로 인하여 장시간 분석하기에는 부적합하였다.

Fig. 12는 방전압력을 0.6에서 1.0 torr까지 변화시

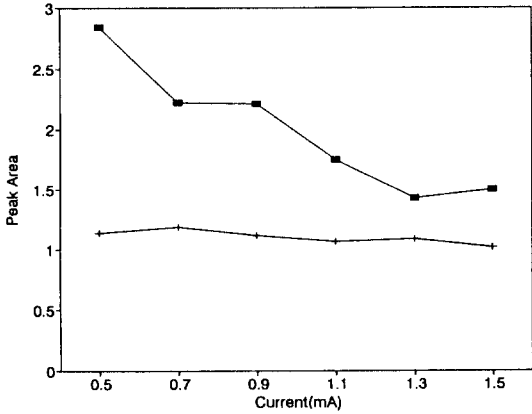


Fig. 11—Effect of discharge current on peak area.
 (■) peak area corrected with internal standard,
 (+) peak area

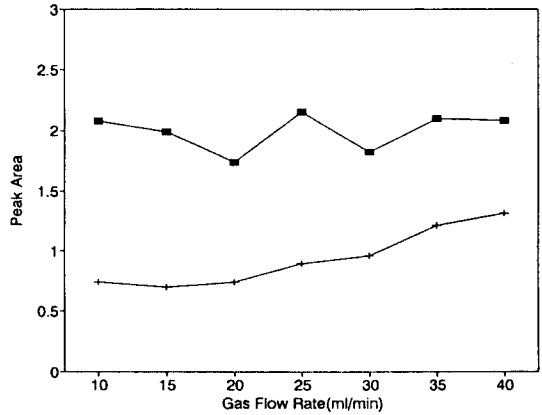


Fig. 13—Effect of gas flow rate on peak area.
 (■) peak area corrected with internal standard, (+) peak area

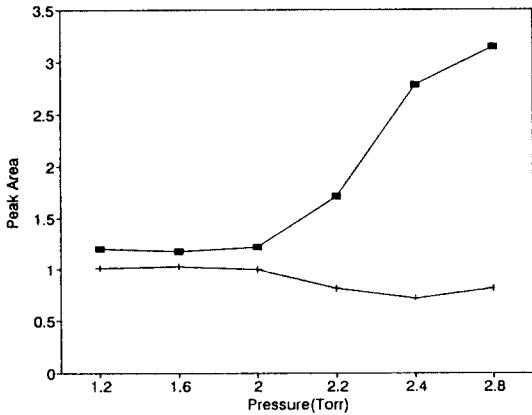


Fig. 12—Effect of pressure on peak area.
 (■) peak area corrected with internal standard, (+) peak area.

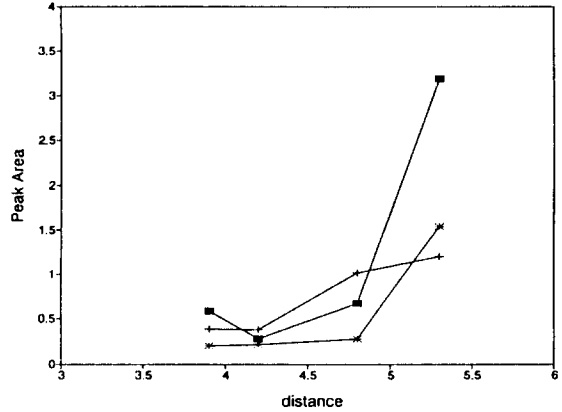


Fig. 14—Effect of discharge gap on peak area.
 (■) 0.8 mA discharge current (+) 1.0 mA (*)
 1.2 mA

키면서 각각 시료를 주입하여 얻은 부탄올면적과 부탄올면적을 내부표준물질인 프로판올로 나눈 값을 나타낸 그림이다. 압력의 변화에도 불구하고 피이크의 면적이나 높이의 변화는 거의 없었으나 압력이 증가할수록 피이크의 면적은 점차 증가하는 경향이다. 일반적으로 방전압력이 높아지게 되면 가스원자나 분자의 양이 증가하여 이온화가 증가하게 되고 따라서 전류가 증가하게 된다. 그러나 본 실험은 동일한 전류를 유지하기 위하여 방전압력을 증가시켰을 때 방전압이 감소하므로 실제로 압력의 변화에 대한 피

이크의 크기나 면적의 변화는 완만한 증가를 보여준다고 하겠다. 그러나 내부 표준물질로 보정한 값의 경우 압력의 변화에 대하여 거의 변화가 없었다.

Fig. 13은 동일한 압력과 전류에서 가스흐름의 양을 변화시키면서 피이크의 면적과 크기를 비교하였다. 가스흐름이 증가할수록 피이크의 면적이나 피이크의 크기는 감소하였는데 동일압력에서 가스흐름을 증가시켰을 경우 Fig. 7처럼 전류가 증가하는 결과와 비교하면 다소 이외의 결과라고 생각된다. 그러나 가스흐름의 증가가 전류의 증가를 가져오지만 시료가

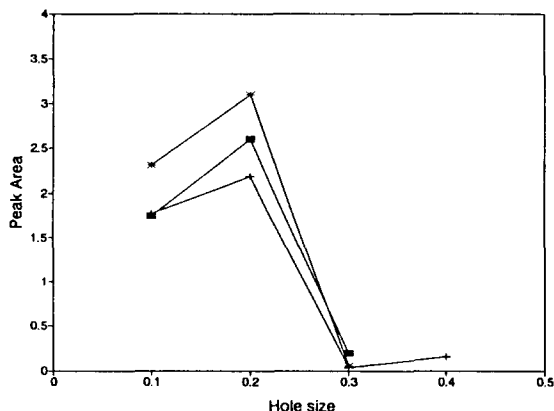


Fig. 15—Effect of anode hole size on peak area.
(■) 0.8 mA discharge current (+) 1.0 mA (*)
1.2 mM

방전관내에 머무는 시간이 줄어들어 감도가 줄어드는 것으로 예상된다.

양극과 음극의 거리 및 양극구멍크기의 피이크에 대한 영향—Fig. 14는 양극과 음극간의 거리를 변화시키면서 1.0 mA 방전전류, 1.0 torr 압력, 10 sccm 가스흐름의 조건에서 방전피이크의 면적을 나타낸 그림이다. 거리가 멀어질수록 피이크의 면적은 증가하는데 이는 Fig. 8에서 나타난 것처럼 거리가 증가할수록 동일한 방전전류를 유지하기 위하여 방전전압이 증가하여야 하는데 이로 인한 이온화율의 증가 때문이라고 생각된다.

Fig. 15은 가스크로마토그래프로부터 시료가 글로우방전관으로 유입되는 양극의 구멍의 크기를 변화시키면서 시료 피이크의 면적을 나타낸 그림이다. 구멍의 크기는 가스흐름의 양 뿐만 아니라 분출되는 가스의 속도를 결정지워주며 일정한 거리의 전극사이에서 플라즈마의 형성에 중요한 영향을 준다고 보고되었다. 본 실험결과인 경우 0.2 mm에서 가장 큰 피이크의 면적이 측정되었다.

검량곡선—여러 가지 실험조건의 변화를 통하여 실험조건과 구성을 최적화 시킨 후 검량곡선을 작성하였다. Fig. 16은 부탄올농도와 피이크면적에 대한 상관관계를 표시하였다. 부탄올 농도가 0.1%에서 1% 사이에는 상관관계가 0.995 이상으로 직선성이 매우 양호하였다.

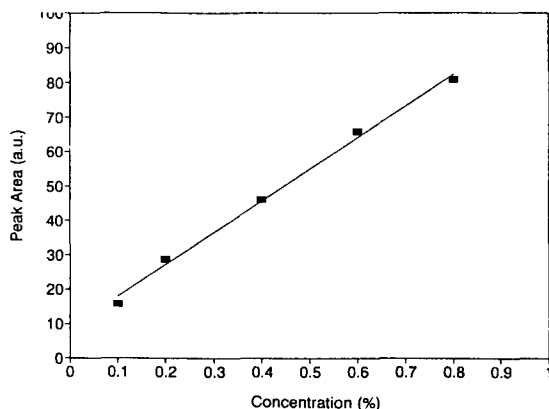


Fig. 16—Calibration curve for butanol in methanol. The concentration axis indicates the % v/v of butanol in the liquid. Liquid injection of 0.5 μ L were used.

결 론

본 연구는 글로우방전을 이용하여 방전전류/전압, 플라즈마진동, 또는 방출스펙트럼의 측정을 동시에 수행하기 위한 새로운 개념의 크로마토그래피용 검출기를 개발하기 위한 첫 단계로서 방전전류와/전압에 미치는 여러 가지 변수들에 관한 실험을 수행하였다. 여러 가지 변수중 감도에 많은 영향을 끼치는 인자로는 방전전류와 가스흐름, 구멍의 크기 등이다. 특히 적절한 방전조건에서는 양극으로부터 밝은 플라즈마 영역이 가스흐름을 따라 음극쪽으로 형성이 되며 이때는 플라즈마가 더욱 안정하였다. 따라서 이에 대한 연구가 더욱 진행되어야 할 것이다.

문 헌

- 1) Lovelock, J. E.: A Photoionization detection for gases and vapours., *Nature*, **188**, 401 (1960).
- 2) Karmen, A. and Bowman, R. L.: "*Gas Chromatography*", Academic Press, New York, p. 189 (1962).
- 3) Hartman, C. H. and Thompson, K.: *Varian Aerography*, (1967).
- 4) Stewart, A. W. and Wilson, C. L.: "*Recent Advances in Physical and Inorganic Chemistry*", 7th ed., Lo-

- ngmans, Green and Co., London (1946).
- 5) Austin, J. B. and Black, I. A.: The chemical behavior of some benzenoid hydrocarbons in the tesla discharge., *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 4552 (1930).
 - 6) Mouren, C. and Leepape: *Compt. Rend.*, **174**, 908 (1922).
 - 7) Sternberg, J. C. and Poulson, R. E.: A tesla discharge detector for gas chromatography., *J. Chromatog.* **3**, 406 (1960).
 - 8) Grant, D. W.: "Gas Chromatography 1958", D. H. Desty, Ed., Academic Press, NW. p.185 (1958).
 - 9) MaCormack, A. A. J., Tong, S. C. and Cooke, W. D.: Sensitive selective gas chromatography detector based on emission spectrometry of organic compounds., *Anal. Chem.*, **37**, 1470 (1965).
 - 10) Braman, R. S.: Flame emission and dual flame emission-flame ionization detectors for gas chromatography., *Anal. Chem.*, **38**, 734 (1966).
 - 11) Bache, C. A. and Lisk, D. J.: Analysis off oxygenated compounds by gas chromatography-microwave plasma emission spectrometry., *Anal. Chem.*, **37**, 1477 (1965).
 - 12) Ests, S. A., Uden, P. A. and Barnes, R. M.: Microwave-exited atomospheric pressure helium plasma emission detection chracteristics in fused silica capillary gas chromatography., *Anal. Chem.*, **53**, 1829 (1981).
 - 13) Tanable, K., Haraguchi, H. and Fuwa, K.: Application of an atmospheric pressure helium microwave-induced plasma as an element-selective detector for gas chromatography., *Spectrochim. Acta*, **36B**, 633 (1981).
 - 14) Quimby, B. D., Delaney, M. F., Yden, P. C. and Barns, R. M.: Determination of trihalomethanes in drinking water by gas chromatography with a microwave plasma emission detector., *Anal. Chem.*, **51**, 875 (1979).
 - 15) Rice, G. W., d'Silva, A. P. and Fassel, V. A.: A new He discharge-after glow and its application as a gas chromatographic detector., *Spectrochim. Acta.*, **40B**, 1573 91985).
 - 16) Falk, H., Foffmann, E. and Ludke, C. H.: Plasma models applicable to low pressure discharges., *Spectochim. Acta.*, **39B**, 965 (1981).
 - 17) Schutjes, C. P. M.: Practical aspects of fast gas chromatography on 50 μ m I.D. capillary columns: Combination with electro-capture detection., *J. Chromatogr.*, **289**, 163 (1984).
 - 18) Cramers, C. J., Scherpenzeel, G. J. and Leclercq, P. A.: Increased speed of analysis in directly coupled gas chromatography-mass spectrometry systems., *J. Chromatogr.*, **203**, 207 (1981).
 - 19) Trehy, M. L., Yost, R. A. and Dorsey, J. G.: Short open tubular columns in gas chromatograpohy/mass spectrometry., *Anal. Chem.*, **58**, 14 (1986).
 - 20) Marcus, R. K. and Harrison, W. W.: Analysis of geological samples by hollow cathode plume atomic emission spectrometry., *Anal. Chem.*, **59**, 2369 (1987).
 - 21) Caroli, S., Alimonti, A. and Zimmer, K.: Applicability of a hollow cathode emission source for determining trace elements in electrically non-conducting powders., *Spectrochim. Acta* **38B**, 625 (1983).
 - 22) Brackett, J. M. and Vickers, T. J.: A glow discharge device for atomic emission spectrometry of micro-liter solution samples., *Spectrochim. Acta* **37B**, 841 (1982).