

=해 설=**Gas Chromatograph-Atomic Emission Detector
(GC-AED)의 특성****하 재 호**

한국식품개발연구원 식품분석평가실

Characteristics of Gas Chromatograph-Atomic Emission Detector(GC-AED)**Jae-ho Ha***Department of Food Analysis, Korea Food Research Institute,
Sungnam, Kyonggi 463-420, Korea***1. 서 론**

크로마토그래피에 있어 분광검출기의 역할은 지금까지 큰 비중을 차지하지는 못하였다. 그 이유를 보면 기체크로마토그래피에서 분석하는 대상은 대부분 유기화합물로 기체크로마토그래프에 지금까지 개발된 검출기를 사용하여도 유기화합물의 검출에는 별 어려움이 없었기 때문이다. 그러나 유기화합물 중에 존재하는 무기화합물의 분석을 위하여 유기화합물을 제거하여야 하고 이러한 과정에서 일부 무기화합물의 경우 유실이 생기는 경우가 있어 유기화합물 중의 무기화합물을 직접적으로 분석하는 기술에 대한 관심이 생기게 되었다.¹

최근까지 원자분광분석법은 일반적인 실험실에서 쉽게 접할 수 있는 분석방법은 아니었다. 뿐만 아니라 기체크로마토그래프에 원자분광학을 결합하는 것은 예상되는 것과 같이 상당한 문제점이 있어 이를 극복하는데 많은 어려움이 따랐다. 이러한 가운데 기체크로마토그래피와 분광분석법을 결합시키는데 가장 큰 장애이었던 plasma를 만드는 기술이 발전되어 최근 수년 동안 이 새로운 장치에 대한 관심과 연구가 매우 활발하게 이루어지고 있다.

불활성 기체를 이용한 plasma 분광방출 장치를 GC의 검출기로 사용하기 위한 시도는 1960년대 초 시작되었다. 원소선택성 크로마토그래피 검출기를 사용하는 목적은 방해물질이 많은 시료로부터 다른 원소에 의한 방해를 받지 않고 정성정량할 뿐 아니라 여러 원소를 동시에 분석하여 실험식을 추정하는데 이용할 수 있기

때문이다.

GC에서 사용되는 원소선택성 검출기로는 알킬리 불꽃이온화검출기(AFID) 또는 불꽃광측정 검출기(FPD)가 주로 사용되는데 이러한 검출기는 할로겐족 화합물, 질소 화합물 및 황화합물을 측정하는데 선택성이 뛰어나다. 구조를 분석하는데 주로 사용되는 검출기로는 GC-MSD 또는 GC-FTIR를 사용한다.

원자방출분광기를 GC의 검출기로 사용하면 많은 원소를 동시에 측정가능하기 때문에 원소에 대한 선택성이 뛰어날 뿐만 아니라 구조분석에도 활용이 가능하다. 원자방출분광기를 GC의 검출기로 사용할 때 plasma source로는 microwaveinduced helium plasma(MIP), DC argon plasma(DCP) 및 inductively coupled argon plasma(ICP)가 있는데 DCP와 ICP는 HPLC에서 주로 사용되고 MIP는 GC에서 주로 사용된다. 최근에 개발된 기체크로마토그래프와 원자방출분광기를 결합한 GC-AED는 크로마토분광기(chromatoscopy)라고 할 수 있는 새로운 영역으로 그 활용도에 대한 전망이 매우 좋다.²

2. 기초 원리

GC는 주입된 시료 중의 성분이 칼럼을 통과하는 동안 칼럼속의 고정상과 운반기체인 이동상 간에 흡착이나 분배에 의하여 분리되며 분리된 성분은 검출기에서 검출된다. 반면에 원자방출분광법(atomic emission spectroscopy, AES)은 플라즈마에 의하여 들뜬 상태가 된 원소가 방출하는 빛에너지를 확인하고 측정하는 분

석법이다.

GC와 AES가 결합된 GC-AED(gas chromatograph-atomic emission detector)는 화합물이 GC에 주입된 후 칼럼을 통하여 분리된 후 용출되는 성분에 함유된 대부분의 원소를 측정할 수 있다. 칼럼 끝에서 용출된 성분은 헬륨 플라즈마에 의해 들뜬 상태로 되고 이때 방출되는 빛의 세기를 측정하여 원소의 함량을 결정할 수 있다. 수소나 탄소에 의하여 방출되는 빛을 측정하면 GC-FID로 분석하는 일반적인 분석도 가능하며 황이 검출되는 파장에서 측정하면 황선택성 검출기가 되는 것이다.

3. 기기의 구성

GC-AED는 운반기체가 흐르는 경로를 보면 그 구조(Fig. 1)를 쉽게 알 수 있다. 운반기체는 헬륨을 사용하여 GC에 주입되어 기화된 시료중의 성분을 싣고 칼럼을 통하여 칼럼 끝에서 분리되는 동안 시료 중에 함유된 여러 성분이 분리된다.

분리된 성분은 칼럼 끝으로 나오게 되며 칼럼의 끝에는 microwave에 의하여 형성된 플라즈마에 의하여 각각의 원소가 들뜬 상태로 되고 들뜬 상태에서 방출되는 빛은 렌즈를 통하여 분광기로 들어가며 분광기는 입력된 빛을 회절발로 분광시킨 다음 diode array detector(DAD)로 빛의 세기를 측정한다. 이때 DAD에 의하여 발생된 신호는 컴퓨터로 보내져 각종 정보를 해석하고 그 결과를 출력한다.

4. AED에 의한 검출

GC 칼럼에서 분리된 시료는 칼럼 끝에서 용출될 때 검출된다. AED는 light source(microwave-induced plasma, MIP), wavelength separator(spectrometer) 및

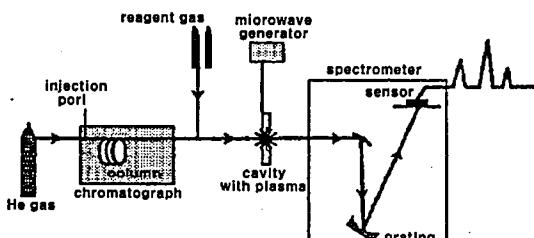


Fig. 1. System block diagram of GFC-AED.

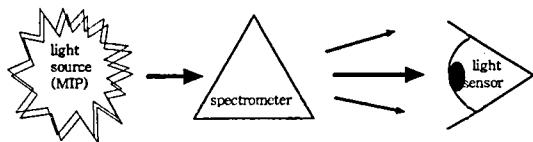


Fig. 2. Detection by atomic emission spectroscopy(or atomic emission detector).

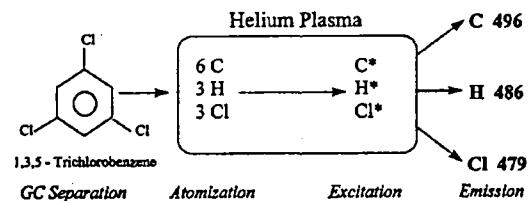


Fig. 3. Atomization of a compound by plasma.

light sensor(photomultiplier tube of photodiode array) 3부분으로 되어있다.³

4.1. Microwave-induced plasma(MIP)

MIP는 helium이나 불활성기체가 fused silica tube에 해리된 상태로 있다. 여기서 magnetron이라고 부르는 microwave발생기가 plasma를 형성시킨다. 용매와 함께 GC에 주입된 성분은 Fig. 3과 같은 반응에 의하여 원자화되고 이때 방출되는 빛으로부터 물질을 정성 및 정량하게 된다. 각 원소는 독특한 파장에서 검출이 되는데 예를 들어 탄소의 경우 496 nm, 수소는 486 nm, 염소는 479 nm에서 검출이되고 이들 세 원소는 동시에 분석이 가능하다.

4.2. Spectrometer

Spectrometer는 오목거울, slit, diffraction grating으로 구성되어 있으며 오목거울은 slit을 통하여 들어온 빛을 모으는 역할을 하고 빛이 diffraction grating에 부딪히면 파장에 따라 여러 방향으로 빛을 분산시킨다. grating의 곡면에 의하여 빛은 원하는 위치에 도달하게 되는데 이때 파장은 자외선 영역에서부터 가시광선 영역까지 다양하다.

4.3. Photodiode array (PDA)

PDA는 다중채널의 광센서이며 빛의 강도를 측정하는데 사용된다. PDA는 25 μm간격으로 배열되어 있어 원하는 파장의 빛의 세기를 측정할 수 있다. PDA의 측정 원리를 보면 초기 상태에 PDA는 완전히 충전되어 있으나 빛이 도달하면 빛의 세기와 빛의 노출시간에 비례

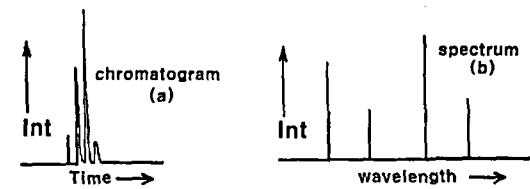


Fig. 4. Chromatogram and spectrum of a compound.

하여 방전이 일어나고 방전된 양을 다시 충전시키는데 소요되는 전기량으로 빛의 세기를 측정한다. 따라서 빛의 양이 너무 많은 경우 포화가 일어나 측정값에 상당한 오차가 생길 수 있으므로 너무 센 빛을 가하면 정량분석에 필수인 직선성을 지니지 못한다.

4.4. 크로마토그램과 스펙트라의 출력

어떤 과장을 선택하여 시간에 따른 빛의 강도(Intensity, Int)를 그리면 Fig. 4a와 같은 크로마토그램을 얻을 수 있고 순간시간에 주어진 파장에서 빛의 강도(Int)을 그리면 Fig. 4b와 같은 스펙트럼을 얻을 수 있다.

크로마토그램에서 각각의 피크는 서로 다른 성분을 나타내며 주어진 파장에서 빛을 방출하는 원소가 있음을 의미한다. 각 피크의 면적은 시료 중에 함유된 성분의 함량과 비례한다. 이러한 정량적인 정보 외에도 크로마토그램에서 얻어지는 머무름시간으로부터 성분의 정성에 필요한 정보도 얻을 수 있다.

뿐만 아니라 스펙트럼으로부터 성분이 어떠한 원소로 이루어졌는가에 대한 정보도 얻을 수 있고 이러한 원소의 구성비에 대한 정보도 얻을 수 있다. 크로마토그램과 스펙트라의 상관관계를 이해를 돋기 위하여 Fig. 5에 크로마토그램과 스펙트라를 3차원으로 구성하여 나타내었다.

5. Microwave induced plasma(MIP)에 의한 플라즈마의 발생

5.1. 플라즈마의 형성

플라즈마를 만드는데 필요한 극초단파의 주파수(2450 MHz)에서 고정된 전자기파를 생성하기 위하여 공명 cavity(resonant cavity)사용된다. 초기에 개발된 cavity는 magnetron으로부터 플라즈마까지 에너지를 효율적으로 전달하지는 못하였다. 계속된 연구 결과로 강한 에너지를 생성하는 장치를 이용하거나 cavity 압력

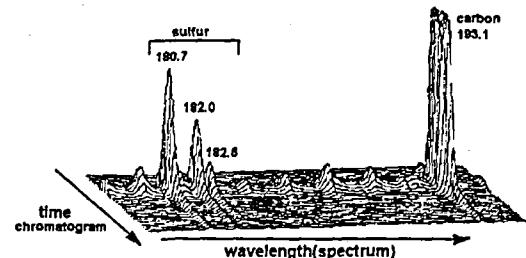


Fig. 5. 3-dimentional diagram as an aid to understanding the relationship of chromatograms and spectra.

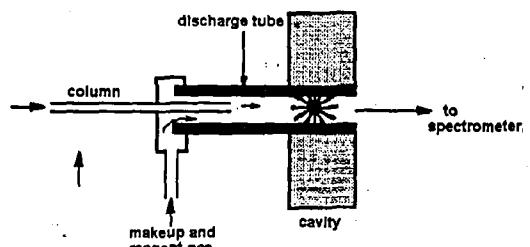


Fig. 6. MIP discharge area.

을 낮추어 플라즈마에 에너지가 효율적으로 도달하도록 고안하였다(Fig. 6). 그 결과 1976년 Beenakker에 의하여 플라즈마 형성에 충분한 에너지(25-100W)를 상압에서 공급할 수 있는 장치를 만들었다.

과거에는 MIP에 알곤을 플라즈마기체로 사용하였으나 현재는 헬륨을 주로 사용하는데 그 이유는 헬륨이 시료를 들뜬 상태로 만들 때 필요한 충분한 에너지를 공급하기 때문이다. 헬륨기체 속에 함유된 불순물에 의하여 감도가 떨어지므로 초고순도의 헬륨을 사용해야 한다. 기체의 유량은 보통 20-100 mL정도로 ICP에서 필요로 하는 10-20 L에 비하면 매우 적은 양이다.

5.2. 용매의 배출

용매성분이 검출기로 들어가면 플라즈마가 끼지게 되므로 시료를 녹인 용매를 배출시켜야 한다. 용매를 배출시키는 방법으로 discharge tube내의 헬륨기체를 역으로 흘리는 방법을 채택하고 있으며 시료와 함께 칼럼에 들어온 용매는 검출기에 도달하기 직전에 역방향으로 흐르는 헬륨에 의하여 밖으로 배출된다(Fig. 7).

5.3. 보조기체

피크의 모양을 유지하기 위하여 보조기체(make-up gas)를 공급하는데 탄소막이 형성되는 것을 방지하며 피크를 좋은 모양으로 유지시키는 작용을 한다. 이 보조

Solvent Vent Mechanism

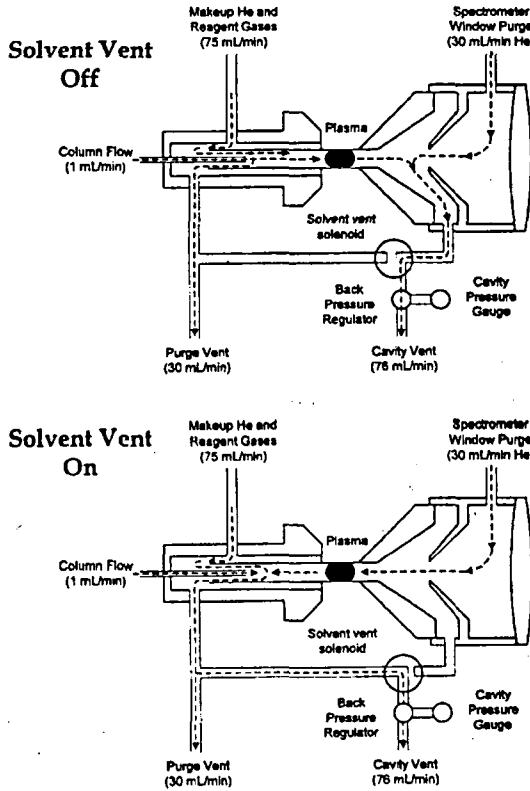


Fig. 7. Solvent vent mechanism.

Table 1. Characteristics of reagent gases

Gases	Characteristics
Oxygen	CO band for carbon detection Reduce formation of elemental carbon black
Hydrogen	Decrease discharge tube wall effect
10% Methane in Nitrogen	CO band for oxygen detection
100% methane	CN band for selective nitrogen detection
Helium make-up gas	Sensitivity/dynamic range Important for metals

가체를 반응기체(reagent gas) 또는 청소기체(scavenger gas)라고 하며 주로 산소와 수소가 사용되는데 각 기체의 특성 및 역할을 Table 1에 나타내었다.

6. GC-AED의 신호

분석하는 성분을 용매에 녹여 GC에 주입하면 칼럼을

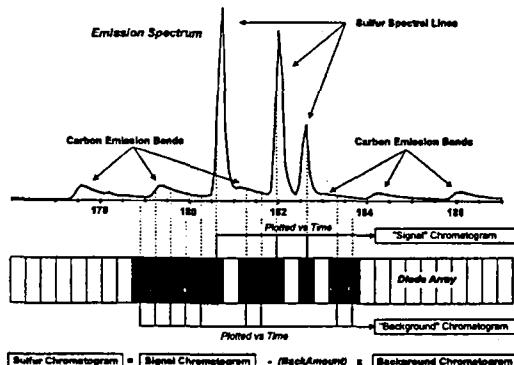


Fig. 8. Chromatogram of GC-AED, showing a raw signal and a background signal.

통하여 성분이 분리되고 분리된 각각의 성분이 AED에 들어오면 헬륨 플라즈마에 의하여 빛이 발하게 된다. 이 때 각 성분을 구성하는 원소가 발하게되는 빛은 분광기에 의하여 분광된 다음 AED의 diode array에 도달하여 신호를 내게된다. AED에서 신호는 Fig. 8에서 보는 바와 같이 두 가지로 구성되어 있는데 하나는 raw signal이며 다른 하나는 background signal이다. 모든 유기화합물은 탄소를 함유하므로 모든 유기화합물에 있어 탄소원자에 의한 background 신호가 나타난다.

예를 들어 sulfur화합물을 분석할 경우 sulfur에 의한 스펙트라는 180.676, 181.978 및 182.568 nm에서 측정이 되며 raw signal에서는 탄소에 의한 band가 일정하게 나타난다. 이 background signal을 제거하기 위하여 background suppression을 실시하면 순수한 sulfur signal을 얻을 수 있다. 이때 background signal에서 factor를 곱하게되는데 이 factor는 컴퓨터가 자동으로 구하게 된다. AED에서 background suppression은 정량분석에 매우 중요하며 적절한 방법으로 suppression 을 하지 못하면 분석결과에 큰 오류가 발생한다. Fig. 9에는 적절한 방법으로 background를 삭제하였을 때 얻어지는 sulfur chromatogram을 나타내었다.

7. AED의 선택성

검출기에서 선택성이란 방해물질을 어떻게 효율적으로 제거할 수 있는가를 나타낸다. 어떤 검출기도 100%의 선택성을 지니는 것은 없다. AED에서 선택성은 보통 특정한 원소에 대하여 탄소가 방해하는 정도로 계산하며 검출기에 사용되는 반응기체의 종류와 반응기체의

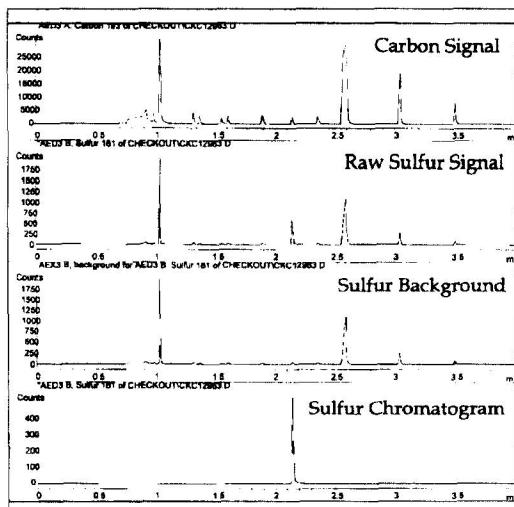


Fig. 9. AED signal generation and correct background suppression.

압력 즉 반응기체의 양에 따라서 달라진다. 정확한 분석을 위하여 반응기체의 양에 대한 분석원소의 응신비를 측정하여 최적의 응신비를 나타내도록 반응기체의 압력을 조절하여야 한다. 또한 동일한 원소라 하더라도 측정하는 파장에 따라서 응신비가 달라지므로 이를 감안하여 측정파장을 선정해야한다. Table 2는 AED에서 원소를 측정할 때 측정파장을 나타낸 것으로 동일한 원소라 하더라도 여러 파장에서 측정이 가능함을 보여준다. 물론 이 경우 각 파장에 따라서 응신비는 다르게 나타난다.

8. GC-AED의 정량분석

8.1. 화합물 종속 검량법(Compound dependent calibration)

정량분석에서 주로 사용되는 방법은 분석하는 성분의 표준물질을 구하여 이를 분석한 다음 얻어지는 값으로부터 화합물의 농도와 응신(respond)과의 상관관계를 도출하고 검량곡선을 작성하여 시료성분 중에 함유된 성분의 농도를 구하는 방법을 사용한다. 크로마토그래피에서 주로 사용되는 방법으로 면적백분비법, 면적보정백분비법, 외부표준물질법, 내부표준물질법 및 표준물질첨가법 등이 있다. 이 방법은 분석하는 물질의 표준물질이 반드시 필요하며 표준물질의 양과 응신율(respond factor)에 따라 정량적으로 나타내므로 화합물 종속검량법이라고 한다.

Table 2. Measuring wavelength length of selected element

Boron	Fluorine	Nitrogen	Sulfur
249.773	685.602	174.272	180.734
182.587	690.246	746.831	182.036
		744.230	182.388
Bromine(II)	Hydrogen		
481.670	656.285	Oxygen	Sulfur(II)
470.485	486.133	777.539*	545.388
478.550	410.174	777.194*	
		777.417*	Selenium
Carbon	Helium		
193.090	(Plasma)	Phosphorus	196.090
247.856	471.338	253.561	
495.724(2nd)	706.519	255.325	Silicon
		253.399	251.611
Cadmium	Mercury		
228.802	253.652	178.287	Tin
326.105	184.950	178.768	283.999
		213.547	286.332
Chlorine(II)	Iodine		
479.454	213.618	213.618	
481.006	206.238	214.914	
481.946	206.163		
		Lead	
542.325	Iodine(II)	217.558	
725.665	466.648	283.307	
837.597	516.120	405.782	
		533.822	
		562.569	

8.2. 화합물 독립 검량법(Compound independent calibration)

AED에서는 표준물질이 전부 없더라도 분석하려는 화합물을 구성하는 원소가 함유된 물질만 있으면 임의의 화합물을 정량할 수 있다. 예를 들어 김치중의 주요 냄새성분을 분석하고자 할 경우를 보자. 먼저 김치냄새를 내는 화합물은 대부분 유기화합물이므로 탄소(C), 수소(H), 질소(N), 산소(O), 황(S)으로 구성되어 있으므로 이들 원소 이외의 성분은 매우 함량이 적어 실질적으로 냄새에 미치는 영향은 거의 없을 것이다. 김치냄새성분을 구성하는 화합물을 보면 dimethylsulfide (CH_3SCH_3), dimethyldisulfide($\text{CH}_3\text{-S-S-CH}_3$) 등과 같은 함황화합물과 ethanol($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)과 같은 알콜류, acetic acid (CH_3COOH)과 같은 산류가 있다. 이들 화합물을 구성하는 원소는 C, H, O, S이므로 표준물질로 dimethyldisulfide($\text{CH}_3\text{-S-S-CH}_3$)와 acetic acid(CH_3COOH) 두 가지 화합물을 사용하면 이 표준물질 두 가지 중에 함유

Helium plasma		
CH ₃ -S-S-CH ₃ --> dimethylsulfide	2C C'	→ C 496nm
	6H → H'	→ H 486nm
	2S S'	→ S 181nm
Helium plasma		
CH ₃ -COOH --> acetic acid	2C C'	→ C 496nm
	4H → H'	→ H 486nm
	2O O'	→ O 171nm

Fig. 10. Atomization of dimethylsulfide and acetic acid in helium plasma.

된 원소인 C, H, S, O로 구성된 모든 화합물을 정량할 수 있는 것이다. 그 원리를 보면 표준물질인 dimethylsulfide와 acetic acid를 GC에 주입하면 칼럼을 통과하는 동안 분리가 일어나고 이들 성분이 AED로 들려오면 helium plasma에 의하여 Fig. 10과 같이 각각의 들뜬 상태의 원소가 된다. 이때 생성되는 들뜬 상태의 원소가 바닥상태의 원소로 될 때 발생되는 빛을 분광하면 단위원소에 의한 응신비를 구할 수 있어 이로부터 임의의 화합물 중에 함유된 원소의 구성비와 원소의 개수를 측정할 수 있다. 따라서 모든 화합물에 대한 표준물질이 없더라도 그 화합물의 구성원소와 구성비 및 함량을 측정할 수 있는 것이다. 이때 모든 화합물에 대한 표준물질이 없이 각각의 원소에 대한 검량곡선으로부터 미지 화합물의 양을 측정할 수 있으므로 이를 화합물독립 검량법이라고 한다. 화합물 독립검량법을 사용하더라도 임의 화합물의 구조식은 알아야 하므로 질량분석기를 사용하여 그 화합물의 구조를 먼저 확인한 다음 분석하여야 한다.

9. GC-AED의 활용범위

GC-AED를 활용할 수 있는 분야는 매우 광범위하다. 석유제품에서 황, 납, 니켈과 같은 원소를 분석할 수 있어 naptha 중의 황화합물 분석, 가솔린 중의 황, 산소 및 납의 분석 등에 이용이 된다. 환경오염물질이나 농약을 분석하는 경우도 이용이 가능하여 공기, 물, 토양 중의 유기인계농약이나 유기염소계농약을 동시에 분석할 수 있다. 무기물 분석과정에서 매우 중요한 유기물 분해과정을 거치지 않고도 적은 시료에 함유된 무기성 분을 분석할 수 있으므로 GC에 주입된 성분이면 거의 대부분 쉽게 분석할 수 있다. 식품의 경우 식품 중의 항기성분 분석에 그 활용도가 매우 크고 일부 동위원소 분석이 가능하여 유기물질의 반응경로를 추적하는데도 활용가능하다.^{4,5,6}

참고문헌

1. HP 2350A AED Service Information CD, Hewlett Packard, 1996.
2. 권수한 외 7명, 기기분석의 원리, 제4판, 팀구당, 1992.
3. T. Ramus, GC-AED Theory and Practice, Diablo Analytical Inc., 1996.
4. B. D. Quimby, P. C. Dryden, and J. J. Sullivan, *Analytical Chemistry*, **62**(22), 2509 (1990).
5. J. J. Sullivan, P. Hemmati, and M. S. Klee, Application Note 228-304, Hewlett Packard, 1995.
6. L. Fox and P. L. Wylie, Application Note 228-75, Hewlett Packard, 1990.