

## 기체크로마토그래프 원자방출검출기 시스템

金 宅 濟

<경기대학교수 · 화학/분자 운영자문위원>

크로마토그래프를 사용하는 대부분의 사람들이 유기화합물을 다루며, 원자방출분광법은 전통적으로 무기원소를 검출하는 기술이었기 때문에, 현재까지 원자방출분광기(Atomic Emission Spectroscopy : AES)가 기체 크로마토그래프 검출기로서의 역할이 매우 적었다는 것은 놀라운 일이 아니다.

또한 최근까지 원자방출법은 일반적인 실험실에서 범용적으로 사용하는 것이 어려웠다는 점 또한 사용이 드물었던 이유 중 하나이다.

이러한 상황은 방출기기의 광원으로 플라즈마를 사용함으로써 매우 달라졌다.

방출분광계의 광원으로 비활성 기체 플라즈마를 사용하려는 시도는 1960년대부터 시작되었다. 원소-선택 검출기의 주 목적은 정성과 정량 규명과 특정 원소 또는 방해물을 함유하는 용리물의 규명이며, 다 원소 동시검출을 통해서 용리물의 실험식을

결정하는 것이다.

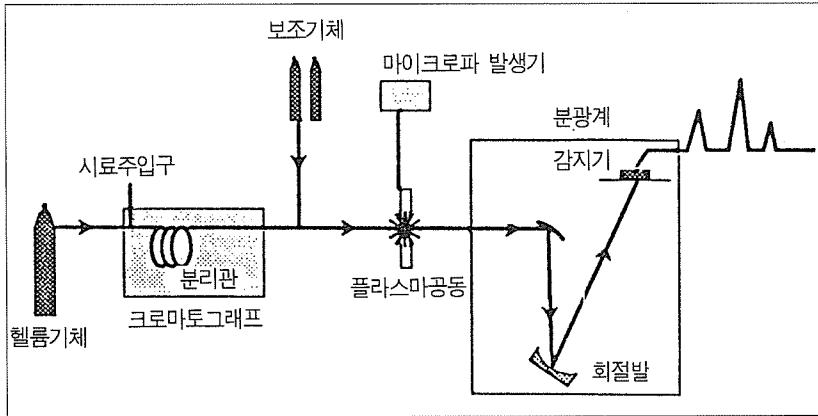
현재 기체 크로마토그래피(Gas Chromatography : GC)에서 다음과 같은 원소-선택 검출기가 널리 사용되고 있다 : 질소/인 검출기(NPD)로 알려져 있는 알칼리 불꽃 이온화 검출기(AFID), 황과 인을 선택적으로 검출하는 불꽃광도검출기(FPD), 할로젠, 질소, 황을 선택적으로 검출하는 홀전해전도도 검출기(HECD)가 있다. 그러나 이들 중 어떤 검출기도 "특이적(specific)"이지는 않으며 검출할 수 있는 원소도 제한되어 있다.

GC-AES의 단일 또는 다중 원소 방식에서의 원소검출은 분자 특이 검출기인 GC-MS, 구조 특이 검출기인 GC-FTIR과 상호 보완적으로 사용되어 용리물 중의 미량 원소 분석도 가능하게 되었다. 원자방출검출기는 25종 이상의 원소를 측정할 수 있는 성능으로 인하여 각광받고 있다.

### 측정원리 및 기기구성

<기본 원리> 기체 크로마토그래피는 비교적 휘발성이 큰 혼합물의 각 성분을 분리하는 방법이다. 이러한 분리 과정은 칼럼에서 일어나며, 칼럼 내의 정지상과 이동상 사이에 각 성분이 분배되는 성질의 차이에 의해서 분리된다. 분리된 후 각 성분은 검출기로 감지되고 측정된다.

GC와 AES를 연결하여 사용하면 칼럼에서 분리되어 차례로 용리되어 나오는 화합물의 각 원소를 선택적으로 검출할 수 있다. 즉 원소의 전자를 들뜨게 해서 이때 방출하는 특성적인 빛의 파장과 세기를 측정함으로써 원소의 종류와 농도를 알아낼 수 있다. 수소나 탄소 방출광의 파장에서 그 세기를 측정하는 방식으로 설치되면 유기화합물의 일반적 검출기로 사용되며, 황의 파장에서 그 세기가 감지되도록 설치된 AES는 황에 적합한 검출기가 되는 것이며 다른



〈그림1〉GC-AES 시스템 구성도

원소들도 마찬가지이다.

〈시스템 구성〉 GC-AES 시스템 구성도의 맨 앞에 나오는 것이 이동상 기체 용기이다. 기화된 시료가 이 기체와 함께 이동하여 기체 크로마토그래프의 칼럼(여기서 분리가 일어난다)을 거쳐서 검출기까지 도달하게 된다.

검출기는 마이크로파 발생기로부터 동력을 얻는 헬륨 방전관으로 구성되어 있으며, 이곳에서 시료 분자가 원자로 쪼개지고 전자들뜬 상태로 전이해서 빛을 방출하게 된다. 방출된 빛은 모아졌다가 회절발(diffraction grating)에 의해서 분산되어 각 파장의 빛으로 나뉘어져 광센서에 의해서 검출된다.

원자방출검출기는 세계의 주요 부분으로 구성되어 있다 : 광원(마이크로파에 의해 형성된 플라즈마), 광분해기(분광계), 광센서(광전증배관 또는 배열 광다이오드).

마이크로파 유도 플라즈마(MIP :

Microwave-induced plasma)는 용융 실리카관 안에서의 헬륨 또는 기타 비활성 기체의 방전을 말한다. 마이크로파 발생기로부터 나오는 에너지를 자전관(Magnetron)이라 하며 이것이 플라즈마 원으로 사용된다.

분광계(Spectrometer)는 타원형 거울, 슬릿(slit), 회절발로 구성된다. 타원형 거울은 플라즈마로부터 오는 빛을 슬릿으로 모아 주며, 빛은 슬릿을 지난 뒤 요면 회절 격자를 때리고

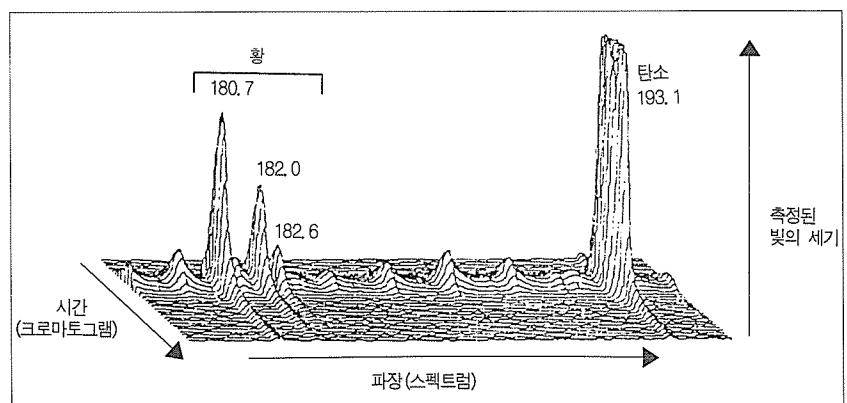
파장에 따라 각각 다른 방향으로 분산된다.

회절 격자의 곡면 특성에 의해서 각 파장의 빛이 초점 곡선 위의 한 점에 모아진다. 이러한 초점 곡선은 자외선과 가시광선 파장 범위에 걸쳐서 이루어져 있다.

배열 광다이오드(PDA : Photodiode array)는 빛의 세기를 감지하기 위해 사용되는 다경로 광학센서이다. 이는 초점커브를 따라 어디든지 이동할 수 있으며 감지되고 있는 원소의 종류와 파장 영역을 결정할 수 있다. 이와 유사한 기능을 갖는 다른 광학센서로 광전증배관을 들 수 있으나 이는 한 번에 한 파장만을 감지할 수 있다.

〈분석 결과 - 크로마토그램과 스펙트럼〉 특정 파장에서의 검출기의 결과(예를 들면 빛의 세기, I)를 시간에 따라서 도시한 것이 크로마토그램(Chromatogram)이다.

어떤 순간에 전파장범위에서 검출



〈그림2〉 3차원 그림 : 크로마토그램과 스펙트럼

된 분광학적 검출기의 결과가 스펙트럼(spectrum)이다.

크로마토그램에서 각 봉우리는 혼합물 중 그 파장의 빛을 방출하는 원소를 포함하는 각각의 성분을 나타낸다.

각 봉우리의 넓이는 시료 속의 그 성분의 양과 비례한다. 이러한 정량적인 정보 이외에 각 봉우리가 용리되어 나오는 시간인 머무른 시간을 측정하여 시료 성분의 정성적인 분석이 가능하다.

스펙트럼은 각 성분의 구성 원자에 따라서 고유한 실험식을 나타내므로 시료에 대한 정성적인 정보를 얻을 수 있다. <그림2>는 크로마토그램과 스펙트럼의 관계의 이해를 돕기 위한 3차원 그림이다.

## 특징

1) 다른 분석 장비의 결과를 보완  
현재의 분석장비는 그 자체로만 정확한 정성 정량분석을 할 수 없다. 질량분석계나 NMR, UV-VIS, IR 등의 장비로 분석한 결과를 GC-AES시스템을 통하여 확인할 수 있다.

GC-AES 장비는 물질을 구성하는 해당 원소의 존재유무를 파악할 뿐만 아니라 정확한 정량을 할 수 있다.

### 2) 실험식의 결정

각 원소가 있는지 없는지 또 어떤 비율로 들어 있는지를 알 수 있어, 컴퓨팅 시스템을 통하여 실험식을

구함으로써 미지물질의 구조해석을 가능케 한다.

### 3) 검색 효과

한번의 분석으로 25종 이상의 원소가 들어 있는지 없는지를 알 수 있으므로 많은 종류의 원소를 많은 성분 분석에서 검색분석에 탁월한 효과를 가지고 있다. 정확한 분석결과와 빠른 분석속도로 인하여 검색에 소요되는 시간과 가스를 절약하여 생산성을 월등히 높일 수 있다.

### 4) 뛰어난 감도

ppb 수준 이하의 잔류농약과 같은 시료의 경우 시료의 농축과정없이 초미량 성분에 대한 정량분석이 용이하다.

### 5) 표준물의 불필요

AES의 응답이 일정하므로 기지의 화합물로 같은 원소를 포함하는 모든 다른 봉우리에 대한 보정을 할 수 있다. 보정을 하려면 기지의 봉우리를 선택하고 각 원소에 대한 원자량과 원자번호를 입력하면 된다.

## 응용

AES에서 검출할 수 있는 원소는

- ①일반 원소 : 탄소, 수소, 질소, 산소
- ②할로젠 : 브롬, 염소, 플루오르, 요오드
- ③기타 원소 : 인, 규소, 황
- ④동위 원소 : 탄소-13, 중수소, 질소-15

⑤금속 원소 : 안티몬, 비소, 코발트, 구리, 철, 납, 수은, 니켈, 셀레늄, 주석, 바나듐으로, 석유분석 분야에서 유분의 품질을 규정하는 ASTM 분석법 D-2887에 의거하여 화합물별, 원소별 끊는점 분포를 알아내는 '모의 증류' 분석이 가능하며, 원유, 정제유, 천연가스 및 정제가스 중의 미량 원소를 빠르고 정확하게 분석한다. 또 가솔린 중의 산화물도 빠르고 직접적으로 분석할 수 있다.

제약분야에서는 특정 원소를 지정하여 검출하거나 탄소-13 등의 동위원소를 사용하여 제약 화합물의 구조와 순도를 확인할 수 있다.

알코올, 질소 헤테로사이클 화합물, 티아졸, 사향 유도체 등을 낮은 농도까지도 검출함으로써 향료, 방향제의 분석에도 적합하다.

환경분석분야에서도 환경시료에 흔히 포함되어 있는 염소, 황, 인, 질소 등의 원소를 정확히 규명하여 정량할 수 있는 이점이 있으며, 다양한 시료에서 화학적 오염물을 분석할 수 있으며 특히 수은, 니켈, 납, 셀레늄, 바나듐, 철, 비소, 주석, 규소 등을 포함하는 유기금속 화합물을 정확히 분석할 수 있다.

국내에서는 국립공업기술원, 쌍용정유 연구소, 국립보건원 등에서 사용하고 있으며, 판매 대리점은 영인과학(주) (전화:02-547-7771) 이 있다. 판매 가격은 미화 13만달러 정도. **57**