

## 글로우방전 가스크로마토그래프 검출기에서 방전가스의 영향

박현미 · 강종성\* · 김효진<sup>‡</sup>

\*충남대학교 약학과, 동덕여자대학교 약학과

(Received July 18, 1995)

### Effect of Discharge Gas on the Electrical Characteristics of the Glow Discharge Plasma for the Gas Chromatographic Detector

Hyun Mi Park, Jong Seong Kang\* and Hyo Jin Kim<sup>‡</sup>

*Department of Pharmacy, DongDuck Women's University, Seoul 136-714, Korea*

*\* Department of Pharmacy, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea*

**Abstract**—The change in discharge current of a glow discharge has been shown the potential sensitive detector for gas chromatography. To investigate the effect of carrier gas on the electrical characteristics of the discharge and the peak response, the discharge pressure, gas flow rate, and discharge gap have been studied. The discharge gas included the Ar, He, and N<sub>2</sub>. The gas flow rate has been found one of the important parameters to affect both the electrical characteristics and the peak response.

**Keywords** □ Discharge gas, detector, gas chromatography, gas flow rate.

최근 각종 크로마토그래피의 검출기 개발에 관한 연구가 많이 진행되고 있으며 특히 글로우방전을 이용한 기체크로마토그래피 검출기에 관한 연구가 많이 되고 있다. 이러한 연구는 1-10 Torr 정도의 저기압이나 대기압에서 수백볼트정도의 전압을 양극과 음극사이에 가할 경우 외부조건이 일정하면 일정한 전류가 흐르는 글로우 방전현상이 생기며, 이때 외부에서 유기물질이 유입시 방전전류나 플라스마진동의 주파수가 변하는 현상을 이용한 것이다. 글로우 방전에서 아르곤 중간체를 생성하기 위한 아르곤 이온화형 검출기는 Lovelock<sup>1)</sup>이 개발한 광이온화 검출기나 Karmen<sup>2)</sup> 등에 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.<sup>3)</sup> 그러나 이것은 감도는 좋으나 선택성은 낮은 검출기에 속한다. 최근에 들어서 글로우방전에서 전류의 변화 뿐만 아니라 플라스마 진동현상을 가스 크로마토그래피의 검출기에 적용한 연구가 이루어졌다. Kuzuya 등<sup>4)</sup>은 이동상 아르곤 가스로서 압력 1.8 Torr에서 유기물 농도와 linearity의 측정을 위하여 427 KHz 플라스마 진동 주파수를 이용하였다. 실제 프로판올 3×10<sup>-11</sup> mol을 injection하여 20 fmol의 검출한계를 얻어내었다. 또한 Cook 등은<sup>5)</sup> GC 검출기로서 0.35에서 0.85 torr 압력과 전극간 거리 0.8에서 2.8 cm에서 진동 주파수(210에서 800 Hz)와 진폭(4 Vp-p 까지), 전류(0.18에서 0.7 mA)와의 복잡한 관계를 연구하였다. 그리고 cell 메카니즘과 유리한 작동 조건을 연구하기 위해 음극 모양에 관한 연구를 하였고 양극을 통하여 가스가 주입될 경우 concave 형태의 음극이 유리함을 알아내었다. Smith등<sup>6)</sup>은 GC 검출기로서 플라스마 진동을 사용한 글로우방전 장치가 전류와

<sup>‡</sup> 본 논문에 관한 문의는 이 저자에게로  
(전화) 02-913-2001 (팩스) 02-913-0731

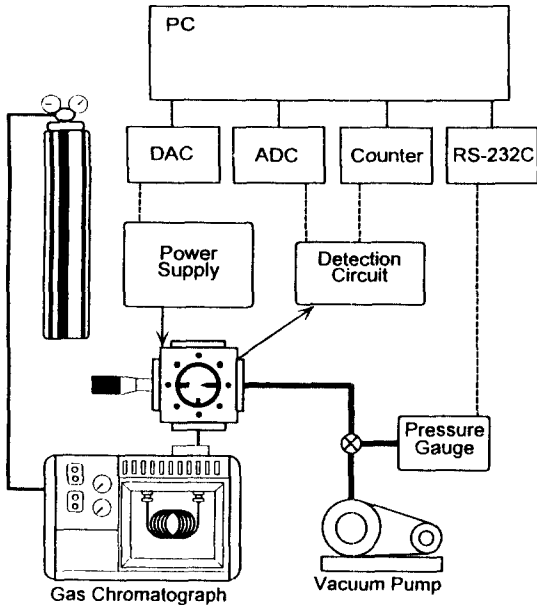


Fig. 1—Schematic diagram of GC with a glow discharge detector.

진동 주파수사이의 적절한 조건에서 물질을 정성 분석할 수 있는 가능성에 관한 연구를 알칸, 알켄, 알킨, 케톤 및 알데하이드등 25종의 유기용매를 사용하여 수행하였다. 본 연구실에서는 글로우방전을 이용한 가스 크로마토그래피 검출기 시스템에 관한 연구를 수행하였고<sup>7)</sup> 최근에는 플라즈마진동에 관한 연구도 진행 중이다.<sup>8)</sup> 이때 사용되는 방전가스로는 일반적으로 아르곤 가스를 많이 사용하나 실제 가스 크로마토그래피에서는 헬륨이나 질소 등을 많이 사용하고 있으므로 이러한 방전가스가 방전에 미치는 영향을 비교하고 피크의 감도나 검량선에 미치는 영향에 관한 연구를 수행하였다.

### 실험방법

본 연구를 위하여 제작한 글로우방전 Cell과 가스 크로마토그래피 시스템은 논문<sup>7)</sup> 자세히 언급하였다. 이 중 변경내용은 Pye-unicam(England)사의 GC대신 Varian 3300(Sunnyvale, CA USA)을 사용하였고 FID 검출기 대신 본 연구실에서 개발한 검출기를 Fig. 1처럼 설치하였다. 글로우방전의 전원부는 Heath사의 (CA, USA) EUW15, 400 V 직류 power supply를 사용하였으며, 방전 용기의 진공은 우성진

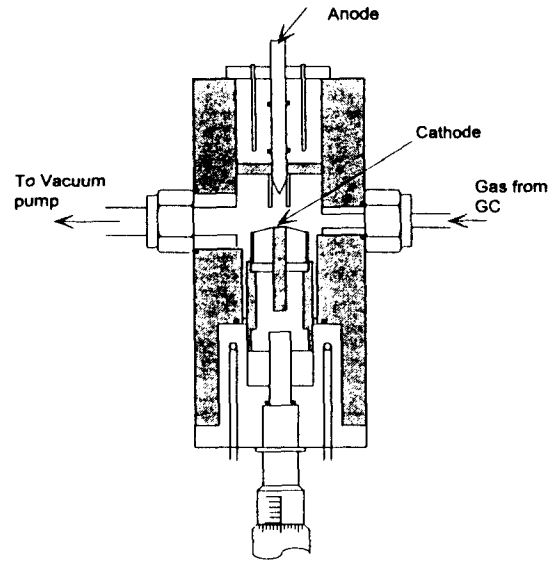


Fig. 2—Schematic diagram of a glow discharge source for GC detector.

공의 300 l/min. 진공 펌프를 사용하였다. 이 때 방전 용기에 남아 있는 산소나 질소 등의 잔류 기체들이 플라즈마 진동 측정시에 많은 간섭, 잡음, 그리고 불안정성을 야기시키기 때문에 검출기안은 30 mtorr이하의 진공 상태로 하여 실험하였다. 글로우방전관내의 압력 측정은 Gransville Philips(Colorado, USA)사의 Model 275 convectron gauge를 사용하였으며 방전관내의 압력을 조절하기 위하여 방전관과 진공펌프 사이에 needle valve를 사용하였다. 검출기로는 Fig. 2에서와 같이 테프론 재질의 정육면체로서 자체 설계하여 오레곤 주립대학 화학과에서 제작한 것이다. 양극의 지름은 8 mm인 구리막대를 이용하였고, 방전에 노출되는 부위는 대부분 테프론으로 감쌌으며 양극과 가장 가까운 부위는 뾰족하게 만들어서 약 5 mm 정도만 음극에 대하여 노출되도록 하였다. 또한 필요한 경우에는 쉽게 교체할 수 있도록 하였다. 양극과 음극간의 전극 거리 변화를 위하여 양극은 일정한 위치에 고정시켜 놓고, 음극에 마이크로미터 조절장치를 부착시켜 진공이 유지된 상태에서 전극간의 거리를 변화시켰다. 이 때 진공용기 안에 노출되는 음극은 직경이 5 mm로써, 한정된 부위에서만 통금 현상이 일어나도록 역시 테프론봉으로 감싸주었다. GC를 통과한 주입 기체는 이러한 양극과 음극거리의 수직한 방향에서 들어오도록 6-way cross chamber의 한쪽 port를 이용하

였다.

### 결과 및 고찰

#### 방전가스와 압력이 전류와 전압에 미치는 영향

Fig. 3a는 He 가스에서 30 ml/min 로 가스를 흘려주면서 방전 압력의 변화에 대한 전류와 전압의 상관관계

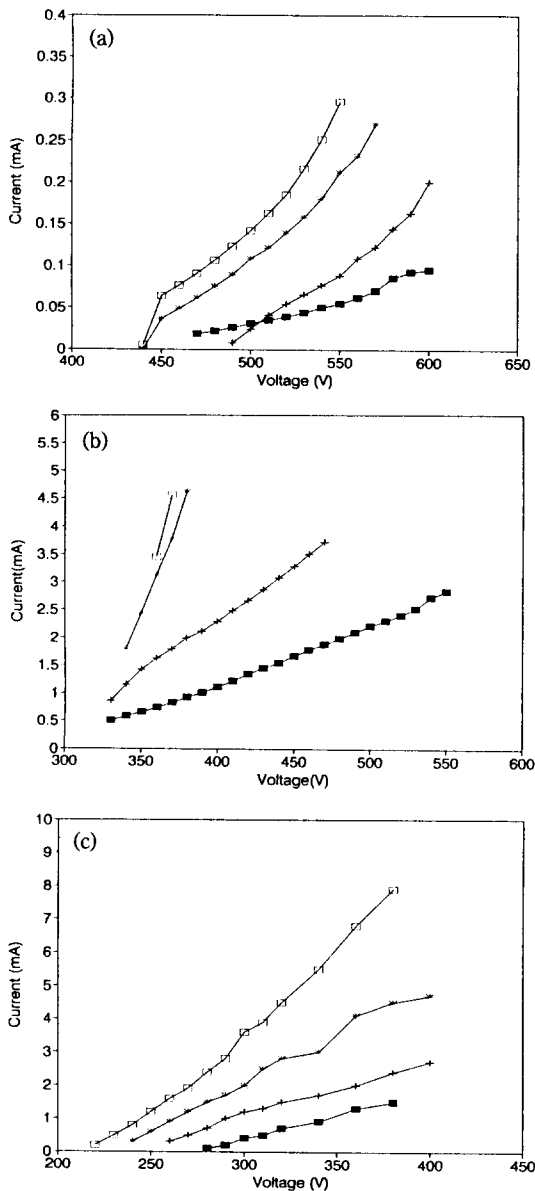


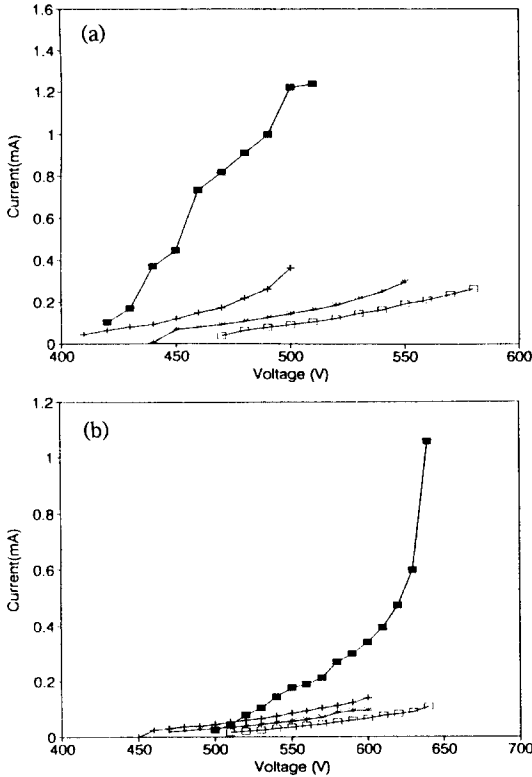
Fig. 3 — Effect of pressure on current-voltage relationship. (a) He gas (b)  $N_2$  gas (c) He gas. (■) 5 Torr (+) 7 Torr (\*) 10 Torr (□) 12 Torr.

를 나타내었다. 방전전압이 400 V에서 600 V로 증가할 때 방전전류는 1.4 mA 까지 증가하였다. 이러한 전류 증가에 필요한 전압은 5 Torr에서는 500 V에서 650 V, 7 Torr에서는 420 V에서 580 V, 12 Torr에서는 420 V에서 500 V가 필요하였다. 즉 압력이 증가할수록 동일전압에서 압력이 증가할수록 전류가 증가한다. 이러한 이유로는 압력이 증가할수록 가스밀도가 높아지게 되고 따라서 일정전압에서 이온화율이 증가함에 따라 전자 및 이온의 증가로 총 전류의 양은 증가하게 된다.

Fig. 3b는 방전가스로  $N_2$ 를 사용하여 방전압력을 2, 3, 5, 및 7 Torr로 증가하면서 방전전압을 330 V에서 550 V로 증가하였을 때 방전전류의 변화를 나타낸 것이다. 방전전류는 7 Torr에서는 350 V에서 3.3 mA, 380 V에서 4.5 mA 가 측정되었으며 2 Torr에서는 방전전압이 330 V에서 0.5 mA, 550 V에서 2.1 mA로 완만한 증가가 이루어졌다. 이러한 증가추세는 He과 동일한 경향을 보여주지만 변화의 폭은 He에 비하여 훨씬 크다.

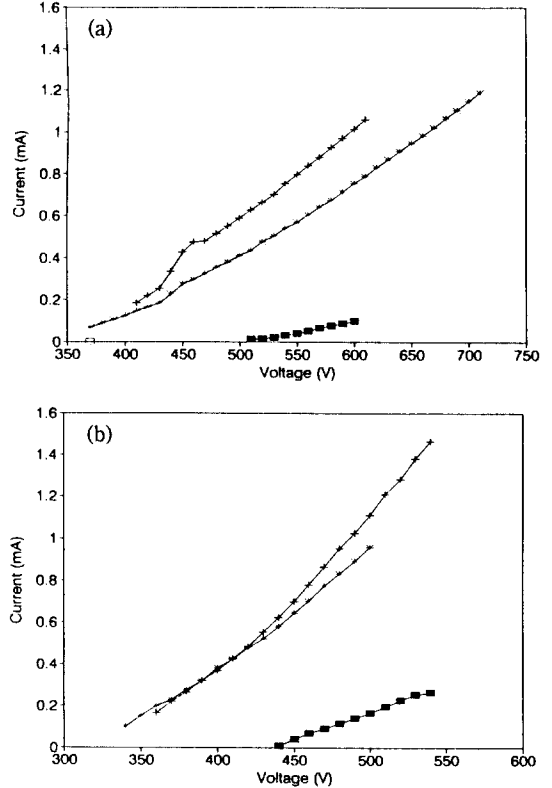
Fig. 3c는 방전가스로서 아르곤을 사용하였을 때 전류와 전압과의 상관관계를 나타낸 것이다. 방전압력을 4, 6, 및 8 Torr로 변화시키면서 전압을 220 V에서 340 V로 변화시켰을 때 헬륨이나 질소와 마찬가지로 전류가 0.3 mA까지 증가하였다. 그러나 전류의 증가폭이 질소나 헬륨에 비하여 유사한 조건에서 무척 컸는데 이러한 이유로는 결국 글로우방전에서 일정한 방전전압에서 전류가 전자나 가스의 이온화에 따른 것이라는 가정이라면 가스들의 이온화정도 때문이라고 설명될 수 있다. 즉 가스의 이온화에너지 준위의 차이로 설명될 수 있다. 즉 He인 경우 first ionization potential이 24.5 eV인데 반하여  $N_2$  15.5 eV이고 Ar은 15.7 eV이다.

**가스흐름 속도 및 방전거리가 전류와 전압에 미치는 영향** —일반적으로 방전전류와 전압에 미치는 인자로는 방전압력이 가장 큰 영향을 주는 것으로 알려져 있으나 시료의 방전관으로의 유입속도, 즉 가스 흐름속도도 본 연구에 의하면 상당히 큰 영향을 미침을 알 수 있었다. Fig. 4a는 He가스를 사용하여 12 Torr압력에서 가스흐름을 10에서 40 ml/min으로 증가시키면서 방전전압을 410V에서 580V로 증가시켰을 때 방전 전류의 변화를 측정된 그림이다. 10 ml/min에서는 방전전압이 420 V에서 0.1 mA이하의 전류가 측정되었으며 전압을 증가할수록 방전전류는 증가하여 방전전압이 520 V에서는 방전전류는 1.3 mA가 되었다. 12 Torr의 압력에서 500



**Fig. 4** — Effect of gas flow rate on current-voltage relationship. (a) 12 Torr pressure (b) 5 Torr pressure. (■) 10 ml/min (+) 20 ml/min (\*) 30 ml/min (□) 40 ml/min.

V의 전압을 가하였을 때 10 ml/min 가스흐름속도에서는 전류가 0.1 mA의 전류가 흐르는 한편 40 ml/min의 가스흐름에서는 거의 1.0 mA의 전류가 흘렀다. 이러한 전류의 증가는 가스흐름속도의 변화로 인하여 국소적으로 양극과 음극사이에서 압력을 변화시키게 되며 따라서 방전전류와 전압에 큰 영향을 미침을 알 수 있다. Fig. 4b는 5 Torr의 방전압력에서 가스흐름의 변화에 따르는 전류의 변화를 측정된 것이다. 12 Torr일 때와 마찬가지로 10 ml/min의 상대적으로 낮은 가스흐름에서는 600 V 전압에서 0.05 mA의 전압이 측정되었으며 40 ml/min 가스흐름에서는 0.4 mA의 전류가 측정되었다. 그러나 방전압력이 12 Torr에서 5 Torr로 낮아짐에 따라 전류, 전압특성곡선에서 상대적으로 동일 전압에 대하여 낮은 전류가 흘렀으며 가스흐름의 변화에 대한 전류의 변화 폭은 훨씬 적어졌다. 즉 가스흐름의 변화로 인한 국소적인 압력변화가 점차 줄어들었다고 생각된다. 따라서 본 시스템에서는 정확한 전류변화를 관찰하기 위하여는



**Fig. 5** — Effect of discharge gap on current-voltage relationship. (a) 5 Torr pressure (b) 12 Torr pressure. (■) 5.3 cm (+) 4.8 cm (\*) 4.3 cm.

방전압력을 일정하게 유지하는 것뿐만 아니라 가스흐름 속도 또한 독립적으로 정밀하게 조절하는 것이 필수적이다.

방전거리 즉 양극과 음극간의 거리를 변화시키면서 전압을 증가시켰을 때 변화되는 전류의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5a는 5 Torr의 방전압력에서 방전거리를 5.3 cm, 4.8 cm 및 4.3 cm로 변화시키면서 방전전압을 370 V에서 700 V까지 변화시켰을 때 전류는 0.1 mA에서 1.2 mA로 증가하였다. 증가하는 폭은 방전거리가 가까우수록 일정 전압의 변화에 대하여 전류의 흐름이 증가하였다. 양극과 음극과의 거리가 멀수록 방전에 필요한 전압은 증가하게되며 따라서 동일전압에서는 흐르는 전류는 거리가 멀수록 적어진다. Fig. 5b는 12 Torr에서 방전거리를 4.3 cm, 4.8 cm, 및 5.3 cm로 변화시키면서 방전전압을 340 V에서 540 V로 변화시키면서 전류의 변화를 관찰한 것으로 0.1 mA에서 1.6 mA의 전류가 측정되었다. 5 Torr의 압력에 비하여 동일전압에

서 방전거리에 따른 전류의 변화는 매우 컸는데 이는 가스밀도의 증가로 인한 전류의 증가라고 생각된다.

**방전 전류, 압력 및 가스흐름량이 피이크의 크기에 미치는 영향**—방전전류의 변화에 따른 피이크의 반응의 변화를 연구하기 위하여 methanol에 butanol을 0.08%가 되도록 혼합한 시료를 OV-101칼럼에서 Column 온도는 126°C, 1.0 µl를 주입하여 얻은 피이크의 면적과 크기를 측정하였다. Fig. 6은 방전가스를 He으로 사용하여 3.5 Torr 방전압력과 30 mL/min 가스흐름에서 얻어진 3번의 평균값이다. 피이크의 면적은 방전전류가 0.2 mA에서 0.4 mA로 증가시 계속 증가하였으며 이는 방전전류의 증가로 가스의 이온화율이 증가하고 따라서 동일한 농도의 시료라 하더라도 response는 계속 증가

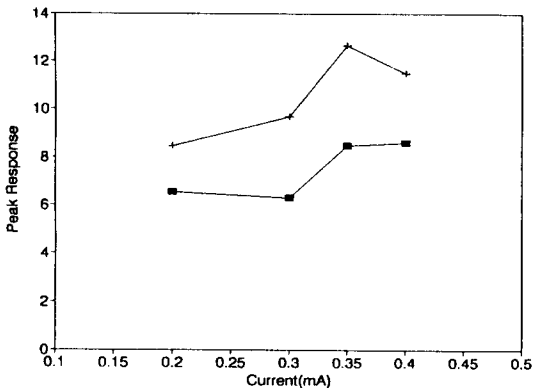


Fig. 6—Effect of discharge current on peak area and peak height. (■) peak area corrected with internal sta., standard. (+) peak height corrected with internal standard.

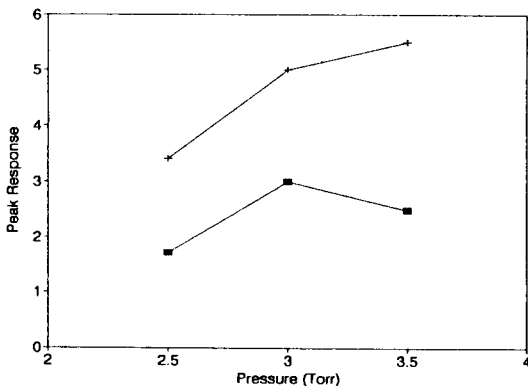


Fig. 7—Effect of pressure on peak area and peak height. (■) peak area corrected with internal standard. (+) peak height corrected with internal standard.

함을 뜻한다. 피이크의 크기인 경우 방전전류가 증가하면 0.35 mA까지 증가하다가 0.4 mA에서는 오히려 감소하는데 이것은 전류의 변화를 측정하기 위하여 제작한 전자회로에서 사용한 전자 chip이 신호가 크게 되면 나타나는 포화현상때문이다. 따라서 검량곡선을 나타내기 위하여는 피이크의 크기보다는 피이크의 면적을 사용하는 것이 높은 농도에서 더욱 정확한 결과를 가져올 수 있다.

방전압력의 변화에 대한 피이크의 면적과 크기의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 시료는 방전전류의 영향과 동일한 것을 사용하였고 가스흐름은 30 mL/min 방전전류는 3.5 mA 방전가스는 He이다. 방전압력을 증가시키에 따라 피이크의 면적과 크기는 모두 큰 변화는 없었으나 피이크의 면적은 3 Torr에서 최대가 되었다가 3.5 Torr에서 조금 감소하였으며 피이크의 크기는 계속 증가하는 것을 보여주었다. 가스의 압력이 증가한다는 것은 가스의 밀도가 증가하는 것이고 이때 외부에서 미지시료가 유입되게되면 변하는 이온화율에 의하여 전류가 증가하는데 방전압력이 증가하게되면 이온화가 증가되는 것을 보여준다.

기초연구에서 가스흐름이 전류와 전압의 상관관계에 큰 영향을 미치는 관계로 가스흐름에 대한 response의 변화를 측정하였다. Fig. 8은 방전조건이 3.5 Torr 방전압력과 0.3 mA 방전전류에서 가스흐름을 20, 30 및 40 ml/min으로 증가하면서 피이크의 면적과 크기의 변화를 나타낸 것이다. 가스흐름의 증가에 따라서 피이크의 면적과 크기는 거의 10배정도 증가하였으며 이리

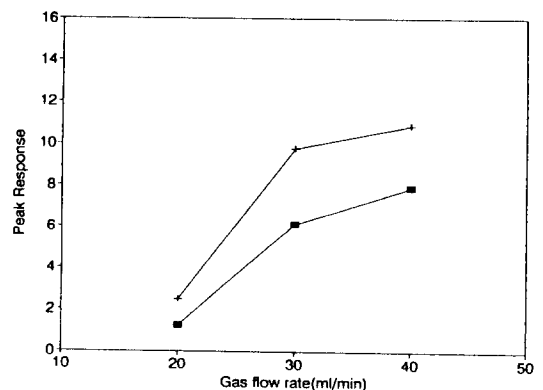


Fig. 8—Effect of gas flow rate on peak area and peak height. (■) peak area corrected with internal standard. (+) peak height corrected with internal standard.

한 증가는 단순히 가스흐름이 증가함에 따라 국소적으로 방전압력이 증가하며 따라서 이온화율이 증가한다는 설명만으로는 완전하지 못하다. 따라서 본 연구에서는 가스흐름이 피이크의 면적과 크기에 미치는 영향이 매우 크기 때문에 기존에 가스흐름을 제어하는데 사용되는 압력게이지만으로는 충분하지 못하며 MFC (mass flow controller)를 사용하여 이를 정확히 조절하여야 함을 알 수 있다.

**방전가스가 피이크의 크기 및 검량곡선에 미치는 영향** - 다양한 방전가스를 사용하였을 때 농도에 따른 response의 크기를 측정하기 위하여 N<sub>2</sub>, Ar 및 He을 사용하여 toluene, cyclohexane, heptane, hexane, ethylacetate, butan-1-ol, acetone, chloroform, 및 dichloromethane propan-2-ol 0.1 μl를 각각 3번씩

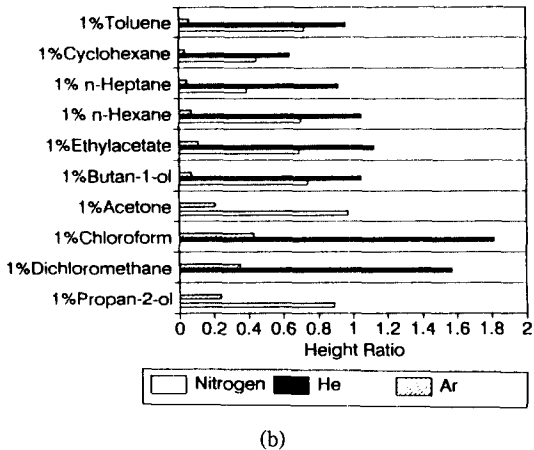
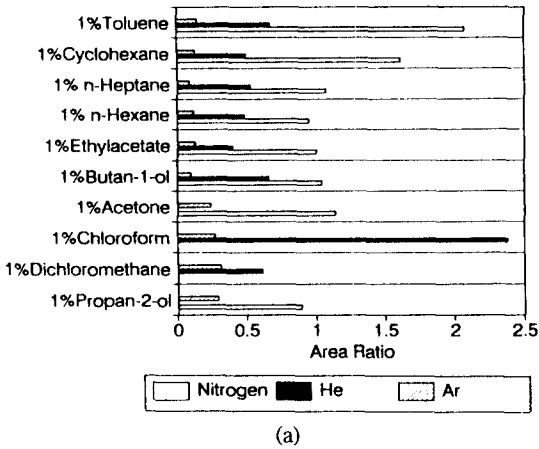


Fig. 9 Effect of functional groups on the response. (A) peak area (B) peak height

주입하여 얻은 피이크의 면적과 높이를 비교하였다. Fig. 9a는 피이크의 면적을 비교한 것이고 Fig. 9b는

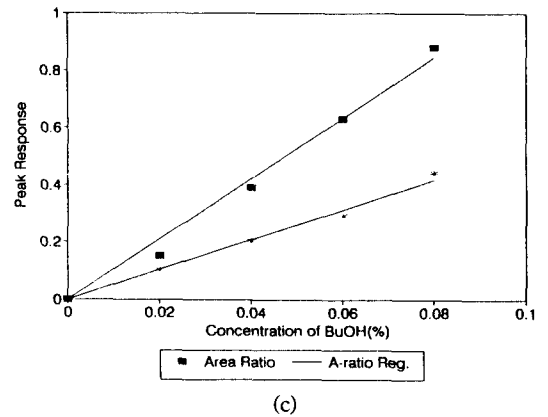
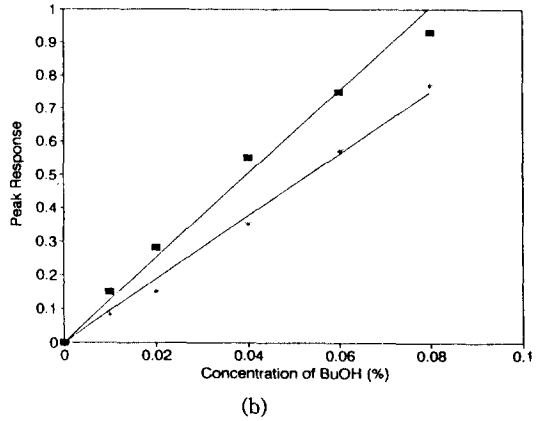
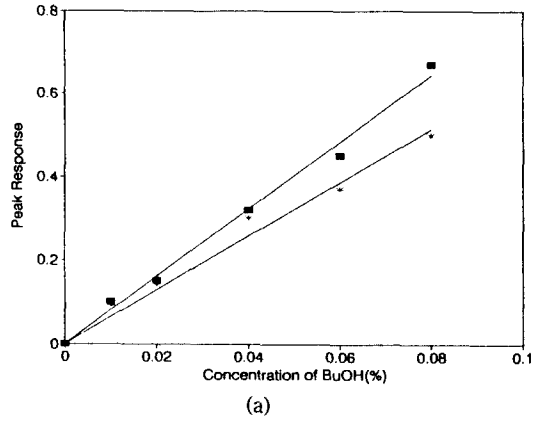


Fig. 10 Calibration curves for butanol in methanol. (a) He (b) Ar (c) N<sub>2</sub>. (■) peak area corrected with internal standard, (+) peak height corrected with internal standard. The concentration axis indicates the % v/v of butanol in the liquid. Liquid injections of 1 μl were used.

피이크의 높이를 비교한 것이다. 피이크의 면적인 경우 질소인 경우 피이크의 크기가 가장 크게 나왔으며 그 다음이 He 그리고 아르곤이 가장 적게 나왔다. 이러한 현상은 결국 아르곤가스가 방전은 매우 안정하게 일으키지만 외부에서 유입되는 유기물질을 효과적으로 이온화시키지 못한다는 것을 보여준다. 피이크의 크기인 경우 He가스가 가장 크게 나왔으며 그 다음이 질소이고 아르곤가스가 역시 가장 적게 나왔다. 그리고 각종 관능기에 따른 변화는 본 실험을 통해서 관찰할 수가 없었다.

농도를 0.02%에서 0.08%까지 변화시키면서 검량선의 직선성을 검토하였다. Fig. 10a는 Ar을 방전가스로 methanol을 용매로 propanol을 표준물질로 사용하여 butanol의 농도변화에 따르는 피이크의 크기 및 면적의 크기를 나타낸 것이다. 방전조건은 가스흐름은 27 ml/min, 3.0 Torr 압력, 0.5 mA의 방전전류이다. 피이크의 면적이 피이크의 크기보다 더욱 양호한 직선성을 보여주었다. He인 경우 방전조건은 Ar과 비슷한 조건을 유지하도록 하였으며 전체적인 피이크의 크기의 비는 Ar에 비하여 유사하거나 적었으며 직선성은 대체로 양호하였으며 피이크의 면적과 피이크의 높이와의 차이도 별로 나타나지 않았다. Fig. 10c는 N<sub>2</sub>을 방전가스로 검량곡선을 작성한 것으로 검량선의 직선성은 양호하며 가스간의 특징적인 차이는 발견되지 않았다.

## 결 론

현재 가스크로마토그래피 검출기에서 가장 많이 사용하는 아르곤가스와 일반적인 운반가스로 많이 사용하는 질소 및 헬륨가스에 대한 전기적인 특성과 피이크의 크기 및 검량곡선의 직선성을 검토하였다. 아르곤인 경우

가장 안정한 방전을 보여주나 각종 화합물에 대한 감도가 질소나 헬륨가스에 비하여 매우 낮았다. 검량곡선의 직선성은 세 종류의 가스에 대하여 피이크의 면적이 피이크의 높이에 비하여 양호하였다.

## 문 헌

1. Lovelock, J. E.: A photoionization detector 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: *Varian Aerograph* (1967).
4. Kuzuya, M. and Piepmeier, E. H.: Oscillating-plasma glow discharge as a detector for gas chromatography. *Anal. Chem.* **63**, 1763 (1991).
5. Cook, B. and Piepmeier, E. H.: Frequency, current and amplitude maps of oscillating-plasma glow discharge as a detector for gas chromatography. *Anal. Chem.* **66**, 1249 (1994).
6. Smith, D and Piepmeier, E. H.: Fingerprint Identification of organic compounds using an oscillating plasma glow discharge detector for gas chromatography. *Anal. Chem.* **66**, 1323 (1994).
7. Kim, H. J., Park I. Y., Jang, S. K., Kim, B. K. and Park, M. K.: Glow Discharge as detector for gas chromatography, *Yakhak Hoeji* **37**, 76 (1993).
8. Kim, H. J., Mang, D. Y. and Kang, J. S. : Study on the plasma oscillation for gas chromatographic detector. *Anal. Science & Tech.* **6**, 369 (1993).