

《기술보고》

기체 크로마토그래피법을 이용한 수소동위원소 분리기술

김광락 · 구제휴 · 나정원 · 정홍석 · 성기웅 · 김용익

한국원자력연구소

(1995. 9. 1 접수)

요 약

수소동위원소의 실험과 취급 및 삼중수소 제거시설의 운용이나 더 나아가서 핵융합소재의 관리기술을 위해서는 수소동위원소뿐만 아니라 그들의 이성질체들에 대한 정성 및 정량분석이 필수적이며 이를 위해 기체크로마토그래피 분리법이 중요한 분석수단으로 활용되어오고 있다. 본 연구에서는 고순도 H_2 및 D_2 의 수소동위원소 기체를 대상으로 하고 상용의 기체크로마토그래피 분석기를 사용하여 분리컬럼 분위기를 액체질소온도로 유지하고 헬륨 캐리어기체를 특별제작된 진공-시료주입장치를 통해 펄스주입하여 크로마토그래피 분리실험을 수행하였다. 10% 함량의 염화망간으로 부분 비활성화 시킨 산화알루미늄을 고정상으로 선정하여 이성질체의 분리를 억제할 수 있었으며 흡착후 분리용리시간이 단축된 비교적 좋은 수소동위원소 분리조건을 실증하므로써, 저농도 수소동위원소의 정량분석과 고순도 수소동위원소의 분리 및 농축기술 개발을 위한 기초를 마련하였다.

1. 서 론

기체크로마토그래피법(gas chromatography)을 이용한 수소동위원소 분리 및 분석기술분야에서는, 1959년 Gant와 Yang[1] 그리고 Carter와 Smith[2, 3] 등이 hydrogen(경수소), deuterium(중수소) 및 tritium(삼중수소) 혼합기체로부터 각각이 분리된 크로마토그램 피크를 얻은 이래로, 몇몇 연구자들에 의해 분리효율의 개선과 분리용리 시간(retention time)의 단축을 위한 고정상(stationary phase)의 개발과 분석조건 최적화가 연구되어 왔다[4, 5, 6, 7]. 수소동위원소 및 이들 이성질체들에 대한 다양한 분리 및 분석기술분야 중에서도, 기체크로마토그래피법에 의한 고정상에서의 수소동위원소들의 분리방법 및 기술들은 수소동위원소 취급시설에서 수소동위원소나 이성질체들에 대한 정량분석 이외에도 이들을 핵융합소재로 활용하기 위한 농축법으로도 응용되어오고 있다[8, 9, 10]. Grant와 Yang[1]은 tritium을 약 1atom% 함유하는 기체혼합물중 hydrogen, tritium hydride등을 -161°C 의 helium carrier 조건하에서 molecular sieve 고정상을 사

용하여 분석능을 조사하였고, Smith와 Carter[2]는 tritium이 10^{-4} 물분율로 존재하는 미량의 tritium함유 기체혼합물을 -196°C 의 helium 및 hydrogen carrier 조건하에서 분석을 시도하여 분석능을 향상시켰다.

수소동위원소 분리용 기체크로마토그래피에 사용된 초기의 고정상 충전물로서 Moore와 Ward[2]는 ferric chloride 용액을 alumina의 세공에 적당하게 침투시켜서 분리용 고정상으로 사용하였다. 그리고 Genty와 Schott[5]는 고정층 column의 부분적인 비활성화(deactivation)를 제공하기 위하여 CO_2 로써 고정상을 처리하였다. 이러한 고정층의 비활성화는 분리의 질적인 정도를 높이는 수단으로서 중요한 단계인 것으로 알려져 있다. 만약 고정층의 분리효율을 지니는 고정상이 필요할 경우에는, 우선적으로 alumina 고정상의 완전한 활성화가 선행되는 동시에 비표면의 carbon 등에 의한 부분적인 비활성화가 요구됨을 지적하였다. 이를 위하여, Saeki 등[8]은 CO_2 가 column에서 포화되는 정도를 알기 위하여 column 처리 유출기체를 BaCl_2 용액에 bubbling시켜 BaCO_3 침전형성의 유무를 분석하여 확인을 하였다. 한동안 ferric hydroxide로 코팅된 alum-

ina는 수소동위원소 분석용 고정상으로 널리 사용되어 오다가, 근래에 Yamanishi 등[7]에 의하여 이들에 대한 분리용리 시간을 더욱 줄이면서 이성질체 분리피크를 효과적으로 없애기 위해 manganese chloride ($MnCl_2$)로 코팅된 alumina를 개발하여 JAERI에서 핵융합 소재인 삼중수소의 농축법 [8-10]으로 활용하여오고 있다. 이 고정상에서는 manganese chloride상에서의 수소동위원소 이성질체인 ortho 및 para nuclear spin 간의 커다란 상호변환 속도특성 때문에 이성질체의 분리를 억제시킬 수 있기 때문이라고 보고한 바 있다[7].

본 연구에서는 수소동위원소 이성질체 분리를 억제하고 수소동위원소 분리용리 시간을 단축하기 위하여, Shimadzu GC 9A 기체크로마토그래프에서 열전도도 검출기부(thermal conductivity detector, TCD)를 이용하고 액체질소온도 분위기($-196^\circ C$) 하에서 $MnCl_2$ 로 코팅된 alumina 고정상을 사용하였다. 보다 정밀한 크로마토그램을 얻기 위해 분석장치의 일부를 수정하여 설치하였고, 기지의 용적과 분압을 가진 기체시료를 분리 column으로 주입할 수 있는 진공-시료주입장치를 제작하여 기본적 분리실험을 수행하므로써 최적의 분석조건을 도출하였으며, 수소동위원소 분리 및 농축에 대한 기초기술을 확보하고자 하였다.

2. 실험

본 기체크로마토그래피는 열전도도 검출기를 이용하여 흡착후에 분리되고 용리된 수소동위원소들의 열저항치를 전위차피크로 출력하여 혼합기체의 부피분율로 환산하여 측정할 수 있도록 되어 있다. 이것을 응용하면, 분리피크의 면적으로부터 각각의 수소동위원소들의 분압을 측정할 수가 있거나 역으로 기지의 분압으로부터 수소동위원소 개개의 조성을 구할 수 있다. 정성 및 정량적인 표준분석자료를 마련하기 위해서는 우선적으로 기체크로마토그래프의 분리 column에 기지의 용적과 분압을 가진 시료주입장치가 필요로 하는데, 분석의 정밀도를 위하여 진공설비가 필요하게 된다. 이 진공-시료주입장치는 시료주입용적 내에서 순수한 수소동위원소 시료들이 일정한 분압을 유지하도록 하기 위한 것이다. 이러한 장치를 위해 다기관(manifold) 초진공 설비가 필요하고 초진공($\sim 10^{-6}$ Torr.) 및 일반진공에 대한 측정장치(10^{-4} –1000 Torr.)가 부착이 되어야 한다. 그리고 helium carrier 기체속에 불순물(특히 수소성분)

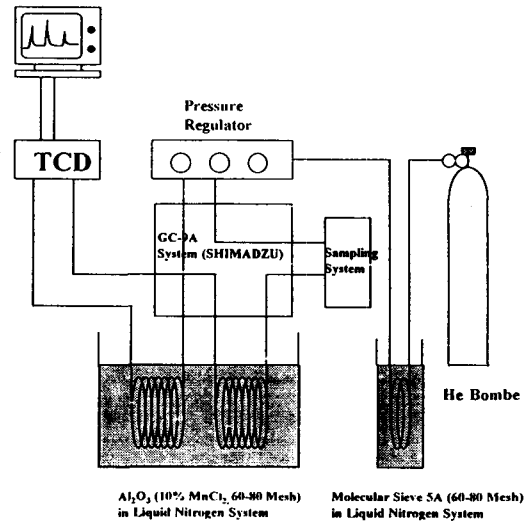


Fig. 1. Schematic Diagram of Hydrogen Isotopes Analysis.

을 산화제거하기 위하여 $-196^\circ C$ 분위기의 molecular sieve column trap을 기체크로마토그래프의 압력 조절기 전단에 부착하여 불순물(산화물, 수분 등)을 제거하였다. Fig. 1은 Shimadzu GC 9A 기체크로마토그래프 열전도도 검출기부(thermal conductivity detector, TCD) 및 액체질소온도 분위기($-196^\circ C$)의 고정상으로부터 크로마토그램을 얻기 위해 일부 수정하여 설치한 분석장치의 계통도이다.

Column 준비순서는 아세톤으로 빈 column을 세척하고 helium 기체를 흘려보내면서 아세톤을 날려보낸다. 분리 column(내경 : 3mm, 길이 : 3m)과 기준column(내경 : 3mm, 길이 : 3m)에다 고정상 충전물로서 activated alumina에 약 10%정도 manganese chloride($MnCl_2$)가 입혀진 충전물 분말(60–80 Mesh)을 각각 채운다. Carrier기체의 불순물을 제거하기 위한 정화 column은 molecular sieve 5A (60–80 Mesh)를 내경 5mm, 길이 1m의 column에 충전시켜 사용하였다. 모든 충전물들을 활성화(activation)하기 위하여 약 $150^\circ C$ 분위기에서 24시간동안 helium carrier 기체를 통과시키면서 불순물들을 탈착시켜 날려보냈다. 기체크로마토그래피 분석조건으로는 적용된 TCD의 전류와 온도가 80–150 mA 및 $100^\circ C$ 로 그리고 oven의 온도는 본 분석과는 무관하므로 약 $40^\circ C$ 로 각각 설정을 시켰다. Helium carrier 기체의 유량은 본column과 기준column에 50ml/min.의 유량으로 흘려보내고 carrier

기체 유량의 범위는 50–100 ml/min 내에서 변화시켰다.

본 실험에서는 고순도 수소(99.999%)와 연구용 안정동위원소기체 생산업체인 미국 ISOTEC Inc.의 고순도 중수소기체(1A실린더, 표준상태 5,000리터)를 사용하였으며 보증된 화학적순도와 질량분광분석기로 측정한 동위원소 순도는 Table 1과 같다.

Table 1. Analysis of Deuterium Gas

Chemical purity	99.998%	
Gas chromatographic analysis	Ar/O ₂	< 3 ppm
	N ₂	< 3 ppm
	CO	< 3 ppm
	CO ₂	< 2 ppm
	THC	< 2 ppm
Water content	< 1 ppm	
Isotopic enrichment		
Mass spectroscopic analysis	H	0.1 atom %
	D	99.9 atom %

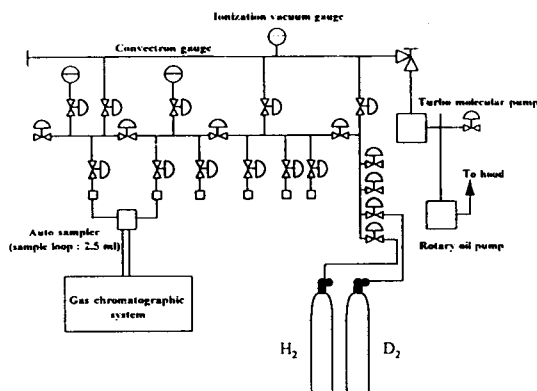


Fig. 2. Schematic Diagram of Samplingms for Hydrogen Isotopes Analysis.

Fig. 2는 진공-시료주입장치를 보여주고 있으며, 설계목적은 수소동위원소의 저농도 정량분석을 목적으로 하는 검량선 마련과 동시에, 수소동위원소 또는 헬륨동위원소에 대한 분석 등 다목적 활용도를 지니게 하였다. 진공도는 주-진공라인(manifold)이 항시 1×10^{-6} Torr. 로 그리고 샘플라인은 1×10^{-4} 에서 1000 Torr.

까지의 범위에서 수소동위원소의 분압이 유지될 수 있도록 하였다. 6-port valve로 시료기체를 채취하기 위하여 3.5 ml 용적을 가진 Shimadzu MGS-4 auto sampler를 이용하였다. Helium carrier 기체는 charge 모드에서는 sample loop를 통과하지 않고 바로 column으로 들어가며 그동안 sample loop의 valve를 열어 적당한 압력을 가진 시료를 sample loop에 차게한다(charge 모드). Discharge 모드에서는 sample loop에 찬 시료를 carrier 기체에 실려 column으로 들어가게 한다. 기체의 분압을 가진 순수 또는 혼합성분의 수소동위원소 시료기체는 기체크로마토그래프의 분리 column으로 plug flow형태의 펄스로 유입되게 하였다. 주-진공계통의 구성은 molecular sieve가 채워진 foreline trap 쪽으로 불순물 제거기가 부착된 195 l/min 용량의 주-진공펌프와 50 l/min 용량(75000 rpm.)의 슬로우 스타트 터보분자펌프의 사이에 aluminum block valve를 두고 씨리즈로 연결하였다. 이들 진공설비들은 bellows 타입 valve로 구성된 진공 다기관 및 진공용 gate valve로 연결하여 골격을 구성하였다. 다목적 기체혼합 및 측정의 필요에 대비하여 bellows valve로 구분한 독립회로가 구성될 수 있게 제작하였다.

3. 결과 및 고찰

1. 고정상에서의 수소동위원소 이성질체분리 현상과 분리능

표면처리가 안된 비활성 alumina column에서는 helium carrier 기체상에서 -196°C 조건하에서 hydrogen과 deuterium의 nuclear spin 이성질체들의 완전히 분리된 피크를 얻을 수 있고, 활성 alumina column에서는 -196°C 에서 hydrogen과 deuterium의 분리효율이 우수한 반면 ortho-hydrogen($o\text{-H}_2$)과 hydrogen deuteride(HD)가 분리되지 않고 피크가 중첩되며 이 조건에서의 분리계수가 거의 1인것으로 알려져 있다. Hydrogen 피크는 hydrogen deuteride와 deuterium 피크들과 비교해 볼 때 유효하고 명료한 피크를 얻을 수 있다. 그러나, 이는 column을 따라서 alumina 표면의 촉매특성에 의해 ortho 및 para-hydrogen간의 상호변환이 상대적으로 빠르게 진행되어 평형상태가 아닌 이성질체 개개에 대해 예측된 용리시간 사이에 놓이는 하나의 피크로서, ortho-hydrogen은 hydrogen deuter-

ide에 영향을 끼치지 않게 되어 hydrogen과 hydrogen deuteride 그리고 deuterium이 분리된 개별피크를 얻을 수가 있다. Ferric oxide로 코팅된 alumina column에 helium carrier 기체를 쓰면 우수한 분리특성을 보여주는 것이 알려져 있으며 이것은 피크후미의 지연특성을 없애주고 alumina상의 미량의 이산화탄소를 흡착하므로 본질적인 대칭형의 분리피크를 얻을 수가 있다. 거대분자 화학종은 피크후미를 감소시키려는 경향이 있으며 ortho- 및 para-hydrogen의 상호변환 특성이 있고, hydrogen-deuterium 교환반응 특성이 없는 동위원소들이나 촉매상에서 서로 상이한 흡착친화력을 가진 물질화학종은 완전한 분리가 가능하다. 피크상으로 먼저 나오게 되는 hydrogen은 para-hydrogen으로서 화학평형을 이루고 있고 피크의 후미에서 존재하는 ortho-hydrogen은 또한 para-hydrogen과 평형상태로 존재한다. 이러한 이유는 피크전단의 이동이 느린 반면 피크후단은 가속이 되기 때문이다. 피크들중 분리생성된 하나의 순수한 hydrogen의 피크는 ortho- 그리고 para-hydrogen의 분리가 되지 않았음을 의미한다. Fig. 3은 활성 alumina 고정상에서 나타났던 분리된 이성질체가 $MnCl_2$ 로 부분적으로 비활성화된 alumina상에서는 분리가 억제된 것을 보여주고 있다.

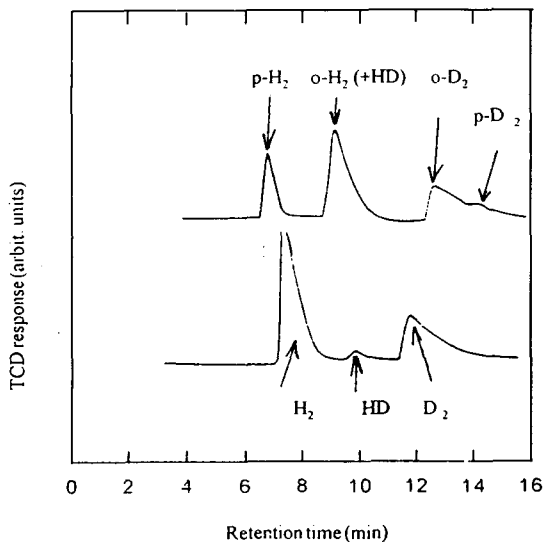


Fig. 3. Gas Chromatograms of H_2/D_2 Mixed gas Observed with Activated Alumina Adsorbent (the Upper Part) and With Partially Deactivated Alumina Adsorbent Coated by $MnCl_2$ (the lower part).

2. 고순도 중수소(D_2) 시료기체 내의 HD분석

Fig. 4는 150mA의 TCD조건과 50 ml/min의 carrier 유량조건에서 hydrogen(H)의 atom% ($H/H+D\%$)가 0.1%로 질량분광분석기에 의해 그 조성이 보증된 deuterium gas의 기체크로마토그램을 보여주고 있다. 이때 중수소 시료주입은 500 Torr, 분압을 가진 3.5 ml 양을 helium carrier 기체로 주입을 한 바, 약 14.7 분대의 미량의 HD피크와 15.5분대의 대부분의 D_2 피크를 보여주고 있다. 크로마토그램상에서의 면적비로 계산된 부피분율은 0.3%로 계산이 되었고 diatomic hydrogen형태의 hydrogen deuteride 부피분율 ($HD/(HD+D_2)$)은 원자분율의 약 3배에 해당하므로 거의 일치함을 알 수 있다. 이 결과 고순도의 중수소기체 시료는 isotopic impurity형태가 HD로 존재함을 알 수 있고 H_2 의 피크는 존재하지 않았다.

3. 수소(H_2) 및 중수소(D_2) 혼합시료기체의 분리특성

Fig. 5는 150mA의 TCD조건과 50 ml/min의 carrier 유량조건에서 50 Torr.의 H_2 및 500 Torr.의 D_2 등

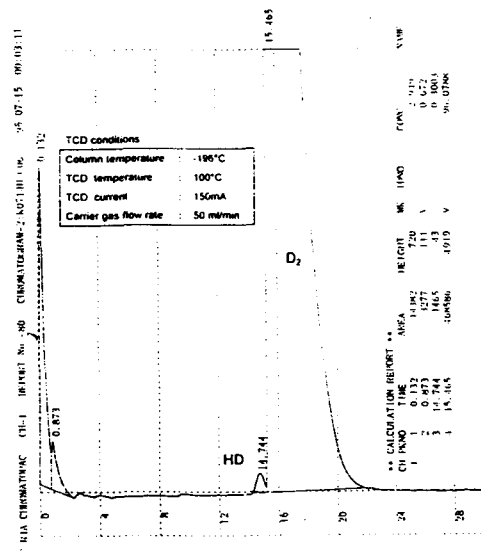


Fig. 4. Gas chromatogram of D_2 gas ($H/H+D=0.1\%$) observed with $MnCl_2$ Coated Alumina Adsorbent (TCD Current 150 mA, Carrier gas Flow Rate 50ml/min).

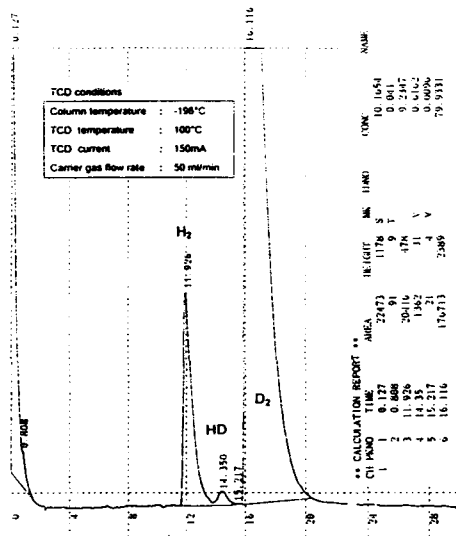


Fig. 5. Gas Chromatogram of H_2/D_2 Mixed Gas Injected Under the H_2/D_2 Partial Pressure (Torr.) Ratio of 50 : 500 Observed with $MnCl_2$ Coated Alumina Adsorbent (TCD Current 150 mA, Carrier Gas Flow Rate 50ml/min).

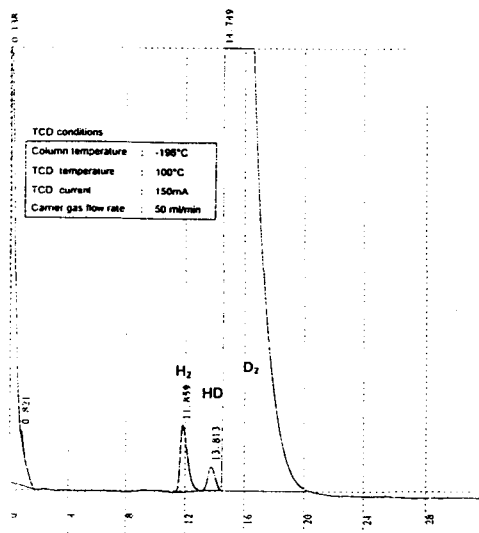


Fig. 6. Gas Chromatogram of H_2/D_2 Mixed Gas Injected Under the H_2/D_2 Partial Pressure (Torr.) Ratio of 5 : 500 Observed with $MnCl_2$ Coated Alumina Adsorbent (TCD Current 150 mA, Carrier Gas Flow Rate 50ml/min).

의 분압을 가진 혼합시료기체 3.5 ml을 helium carrier 기체에 주입을 하여 얻은 크로마토그램을 보여주고 있다. 약 12분대의 미량 H_2 피크, 14.4분대의 HD 피크와 16.1분대의 D_2 등의 잘 분리된 피크들을 명료하게 보여주고 있다. 여기서 얻은 H_2 , HD 그리고 D_2 피크들의 면적비는 9.2 : 0.62 : 79.93으로서 혼합시료기체의 분압비와 유사한 값을 얻었다. Fig. 6은 150mA의 TCD 조건과 50 ml/min의 carrier 유량조건에서 5 Torr.의 H_2 및 500 Torr.의 D_2 등의 분압을 가진 혼합시료기체 3.5ml을 helium carrier 기체에 주입을 하여 얻은 크로마토그램이다. 마찬가지로 혼합시료기체의 분압비와 유사한 값을 얻었을 수 있었다. Fig. 7은 동일조건에서 115 Torr.의 H_2 및 645 Torr.의 D_2 등의 분압을 가진 혼합시료기체 3.5ml을 helium carrier 기체에 주입을 하여 얻은 크로마토그램이다. 여기에서 HD 피크는 H_2 피크의 꼬리와 D_2 피크선단에 의해 중첩되어 있는 상태인데 다시 Fig. 8은 각 시료들의 분압을 줄이므로써 묻혀있는 HD 피크가 나타남을 알 수 있다.

다음은 기체크로마토그래피의 조건에 의한 분리특성을 살펴보기 위하여 TCD 조건과 carrier 유량조건을 변화시켜 크로마토그램을 살펴보았다. Fig. 9는 150mA의 TCD 조건과 100 ml/min의 높은 carrier 유량조건에서 100 Torr.의 H_2 및 400 Torr.의 D_2 등의 분압을 가진 혼합시료기체 3.5ml을 helium carrier 기체로 주입을 하여 얻은 크로마토그램이다. 약 5.4분대의 미량 H_2 피크, 6.4분대의 HD 피크와 7.5분대의 D_2 등 단축된 용리시간을 보여주며 여전히 분리피크들을 명료하게 보여주고 있으나 정확도가 떨어짐을 알 수 있다. 분석에 소요되는 분리용리시간은 carrier 기체의 유량을 증가시킴으로 단축시킬 수가 있으나 이러한 유량을 유지시키기 위해서는 분리 column의 압력강하가 증가하게 된다. Fig. 10은 같은 조건에서 각 시료의 분압을 다소 높게 주입한 바 더욱 H_2 와 D_2 피크의 중첩이 두드러졌다. Fig. 11과 Fig. 12는 각각 같은 유량조건에서 150mA의 TCD 조건과 130mA의 TCD 조건의 크로마토그램을 나타낸 것인데, 높은 전류조건에서 전위차 출력의 세기가 증가함을 보였다. 이것은 비교적 낮은 100°C의 TCD 온도조건에서는 높은 전류조건이 유리한 TCD 출력을 내기 때문이다.

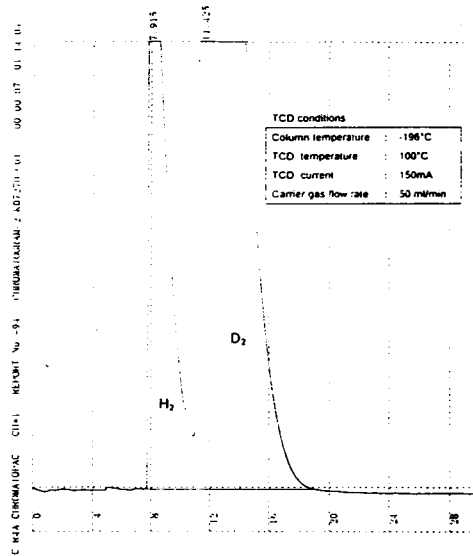


Fig. 7. Gas Chromatogram of H_2/D_2 Mixed gas Injected Under the H_2/D_2 Partial Pressure (Torr.) ratio of 115 : 645 Observed with $MnCl_2$ Coated Alumina Adsorbent (TCD Current 150 mA, Carrier Gas Flow Rate 50ml/min).

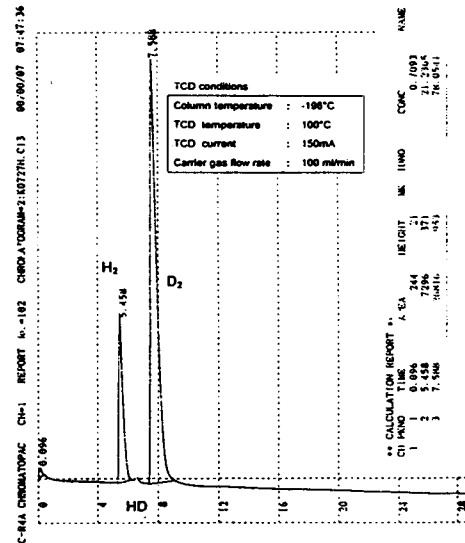


Fig. 9. Gas Chromatogram of H_2/D_2 Mixed Gas Injected Under the H_2/D_2 Partial Pressure (Torr.) Ratio of 100 : 400 Observed with $MnCl_2$ Coated Alumina Adsorbent (TCD Current 150mA, Carrier Gas Flow Rate 100ml/min).

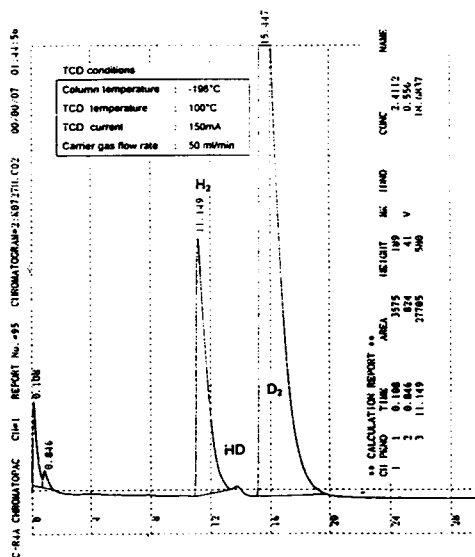


Fig. 8. Gas Chromatogram of H_2/D_2 Mixed Gas Injected Under the H_2/D_2 Partial Pressure (Torr.) Ratio of 115 : 645 (Lower Pressures) Observed with $MnCl_2$ Coated Alumina Adsorbent (TCD Current 150 mA, Carrier Gas Flow Rate 50ml/min).

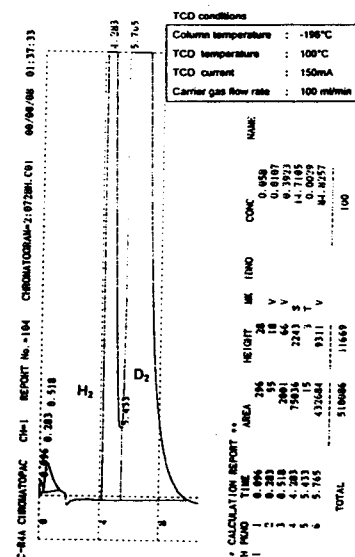


Fig. 10. Gas Chromatogram of H_2/D_2 Mixed gas Injected Under the H_2/D_2 Partial Pressure (Torr.) Ratio of 100 : 400 (Higher Pressures) Observed with $MnCl_2$ Coated Alumina Adsorbent (TCD Current 150 mA, Carrier Gas Flow rate 100ml/min).

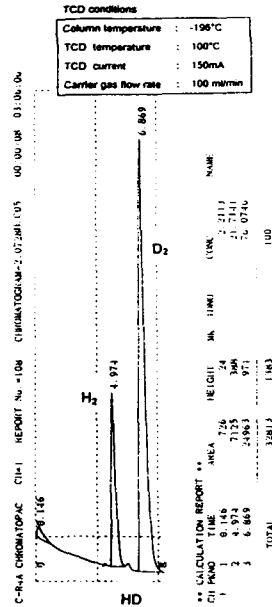


Fig. 11. Gas Chromatogram of H_2/D_2 Mixed Gas Injected Under the H_2/D_2 Partial Pressure (Torr.) Ratio of 100 : 400 Observed with $MnCl_2$ Coated Alumina Adsorbent (TCD Current 150 mA, Carrier Gas Flow Rate 100ml/min).

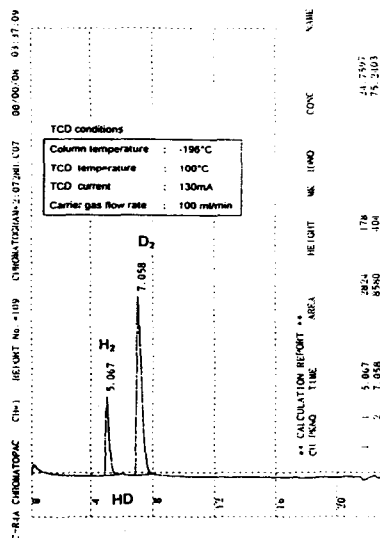


Fig. 12. Gas Chromatogram of H_2/D_2 Mixed Gas Injected Under the H_2/D_2 Partial Pressure (Torr.) Ratio of 100 : 400 Observed with $MnCl_2$ Coated Alumina Adsorbent (TCD Current 130 mA, Carrier Gas Flow Rate 100ml/min).

4. 수소(H_2) 및 중수소(D_2) 혼합시료기체의 정량분석

Ortho- 및 para-hydrogen의 분리가 완전히 베제된 다면 순수한 hydrogen과 deuterium의 혼합물은 오직 두개의 분리된 피크만 생성이 되며 시료가 저온 column을 통과하면서 hydrogen-deuterium 동위원소 교환반응의 가능성이 배제가 될 것이다. 그러나 수백도의 높은 온도조건의 column은 재질이 스테레스틸일 경우 이것이 촉매가 되어 활성화에너지를 얻어 동위원소 교환반응의 가능성이 일어날 수도 있을 것이다. 이러한 분리효과는 hydrogen과 deuterium의 평형혼합물을 가지거나 ortho-hydrogen과 para-hydrogen의 비율에 관한 체계가 없어도 수소동위원소의 미지시료를 정량하는데 쉽게 이용이 된다. 그러나 본 실험에서는 고순도 deuterium 시료속의 HD형태의 동위원소 보증순도 이외에 별다른 HD성분의 증가는 관찰할 수가 없었다. 이렇게 하여 분리된 hydrogen, hydrogen deuteride 그리고 deuterium에 대한 피크들로부터 정량분석을 위한 검정곡선을 얻을 수가 있다. 여러가지 압력을 변화시킬

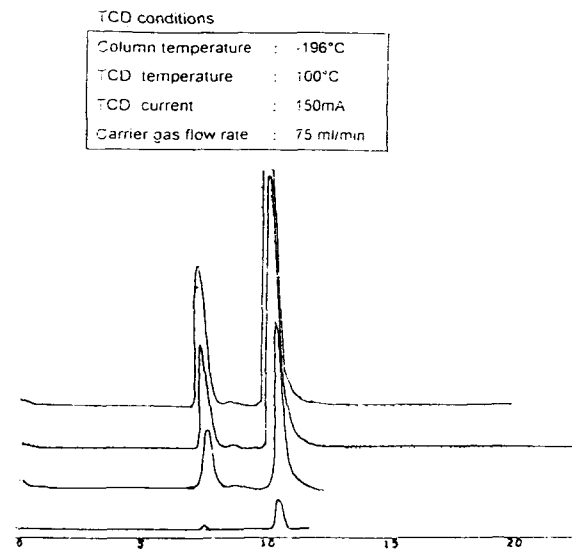


Fig. 13. Gas Chromatograms of H_2/D_2 Mixed Gas Observed with $MnCl_2$ Coated Alumina Adsorbent at Various H_2/D_2 Partial Pressures (Torr.) of 100/400, 80/320, 60/240 and 40/180 (TCD Current 150 mA, Carrier Gas Flow Rate 75ml/min).

수 있는 일정한 부피를 가진 순수한 hydrogen과 deuterium의 시료가 분리column을 통과하면 시료의 압력은 분리된 hydrogen과 deuterium 각 피크의 넓이합수에 의하여 기본 검정곡선식을 마련할 수가 있으며 반대로 기지의 압력을 가진 같은 부피의 hydrogen, hydrogen deuteride 그리고 deuterium들의 혼합시료는 분리column을 통과시켜 그들의 분리된 피크의 면적들로부터 검정곡선식을 근거로 hydrogen과 deuterium 압력정량이 가능하다. 이들중 화학평형반응 생성물인 hydrogen deuteride는 전압력으로부터 hydrogen과 deuterium의 분압들을 뺀 나머지가 hydrogen deuteride의 분압으로 추산할 수 있다.

Fig. 13은 각각 sample loop의 분압을 H₂을 100, 80, 60, 40 Torr. 그리고 D₂의 분압을 400, 320, 240, 180 Torr.에 해당하는 시료를 주입했을 때의 크로마토그램들을 보여주고 있다. 이때 주입된 시료의 sample loop 용적에 대한 부피분율로 환산하면 즉,

$$\text{Vol}(\%) = \frac{P_{\text{sample}}(\text{Torr.})}{760} \times \frac{273.15}{T_{\text{room}}} \quad (1)$$

으로서, 다시 분석하려는 시료의 주입된 용적은 다음식으로 계산이 가능하다.

$$\text{Vol}(\text{ml}) = \frac{P_{\text{sample}}(\text{Torr.})}{760} \times \frac{273.15}{T_{\text{room}}} \times V_{\text{sample}} \quad (2)$$

이 식들로 계산된 주입된 시료의 sample loop 용적에 대한 부피분율과 용적을 계산하면 Table 2와 같고, 이것을 도식하면, H₂인 경우 Fig. 14 그리고 D₂인 경우 Fig. 15와 같다. 여기에서, 세로축은 TCD 피크의 면적

Table 2. Calculation of Volume Fraction and Volume from Partial Pressure

Hydrogen isotopic gas	Partial pressure (Torr.)	Peak area (V · min)	Volume fraction by eq (1)	Volume (ml) by eq (2)
H ₂	100	9774	0.120546	0.421911
D ₂	400	38940	0.482148	1.687644
H ₂	80	3663	0.096437	0.337529
D ₂	320	14476	0.385747	1.350115
H ₂	60	2044	0.072328	0.253147
D ₂	240	8150	0.289310	1.012586
H ₂	40	1031	0.048218	0.168764
D ₂	160	4438	0.192874	0.675058

($\mu\text{V} \cdot \text{min}$)을 나타내며 가로축은 sample loop에 주입된 각각의 수소동위원소시료의 용적(ml)을 나타낸다. 상기의 검량선은 semi-log 좌표계에서 직선식을 얻을 수 있으며 각성분의 좌표를 비교하므로써 TCD sensitivity를 비교할 수 있다.

4. 결 론

여섯종류의 이원자분자 수소동위원소 기체의 크로마토그래피 분리를 실증하기 위한 예비실험으로서, 고순

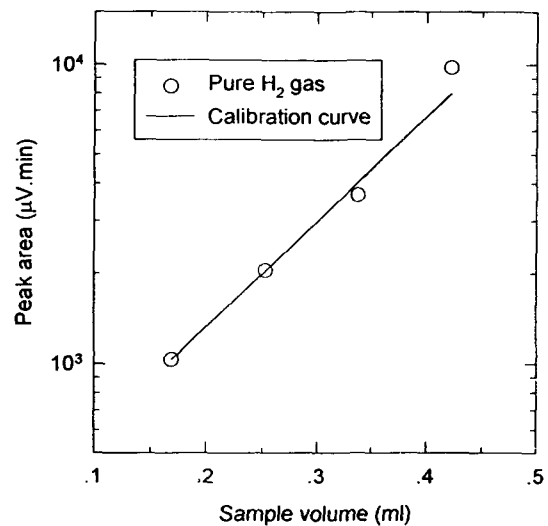


Fig. 14. Calibration Curve for H₂ Gas Chromatograms.

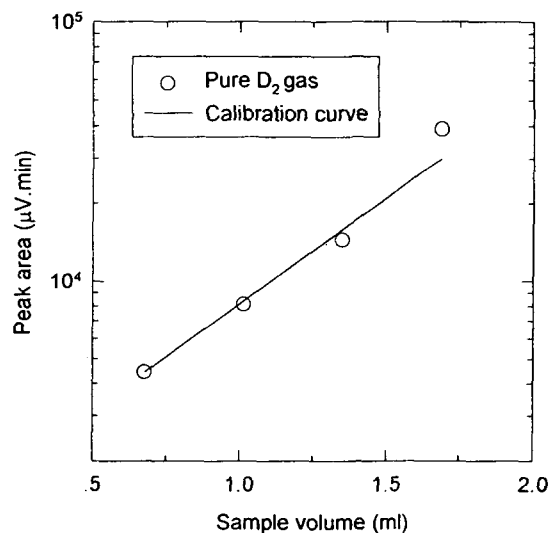


Fig. 15. Calibration Curve for D₂ Gas Chromatograms.

도의 H_2 및 D_2 수소동위원소 기체를 대상으로 상용 기체크로마토그래피 분석기를 사용하여 알루미늄 분리컬럼 분위기를 액체질소 온도로 유지하고 특별히 제작한 진공-시료채취기를 통해 헬륨 캐리어기체를 펄스주입하여 크로마토그래피 분리실험을 수행하였다. 실험결과, 염화망간으로 부분 비활성화된 알루미늄 고정상에서는 H_2 과 D_2 의 각 이성질체 분리현상이 관찰되지 않았으며, 열전도도 검출기 전류가 150mA 그리고 100ml/min의 캐리어기체 유량조건에서 흡착후의 분리용리시간이 단축되었고 비교적 좋은 분리효율을 보여주었다. H_2 와 D_2 로 구성된 수소동위원소 혼합기체에 대해서 기지의 분압으로 금속산화물에 흡착시켜 분리 용리된 각각의 열전도도를 분리된 전위차의 피크로 출력하여 검정곡선을 얻을 수 있었다. 10%함량의 염화망간으로 부분적으로 비활성화된 산화알루미늄의 고정상은 기체크로마토그래람상에서 이성질체들의 분리를 억제하고 흡착후 단축된 분리용리시간을 주는 비교적 좋은 수소동위원소 분리조건을 실증할 수 있었으며 장치 저농도 정량분석과 고순도 수소동위원소 농축기술을 위한 기초를 마련하였다.

참고문헌

1. P.L. Gant and K. Yang, Science, 129, 1548 (1959)
2. W.R. Moorer and H.R. Ward., J. Am. Chem. Soc., 80, 2909 (1958)
3. E.H. Carter, Jr., and H.A. Smith, J. Phys. Chem., 67, 1512 (1963)
4. G.F. Shipman, Anal. Chem., 34(7), 877 (1962)
5. C. Genty and R. Schott, Anal. Chem., 42(1), 7 (1970)
6. D.K. Warner, R.E. Sprague and D.R. Bohl, MLM-2356 (1976)
7. T. Yamanishi and H. Kudo, J. Chromatogr., 475, 125 (1988)
8. M. Saeki, T. Hirabayashi, Y. Aratono, T. Hasegawa and E. Tachikawa, J. Nucl. Sci. Tech., 20(9), 762 (1983)
9. M. Tanase, K. Kurosawa, M. Fujie, H. Sugai, S. Okane and M. Kato, Fusion Technology, 14, 1090 (1988)
10. M. Tanase, M. Kato, K. Kurosawa, S. Motoishi, S. Okane and H. Sugai, J. Nucl. Sci. Tech., 25(2), 198 (1988)

1. P.L. Gant and K. Yang, Science, 129, 1548