2000 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

기체 크로마토그래피법을 이용한 HD 농도 측정

Measurement of HD Concentration by Gas Chromatography

최희주, 이한수, 안도희, 김광락, 이성호, 백승우, 강희석, 정흥석

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

중수로형 원전에서 주로 생성되는 삼중수소를 제거하기 위한 삼중수소 제거시설 실증설비에서는 중수소화 수소(HD) 분석을 온라인으로 수행하기 위하여 기체 크로마토그래피법을 이용하고 있다. 혼합 수소동위원소 분석에 이용되는 알루미나 충전 컬럼과 네온을 캐리어 기체로 이용하는 방법과 단일 수소동위원소 측정에 이용되는 수소 캐리어 기체 방법을 이용하여 HD 농도를 측정하였다. 두 가지 방법 모두 HD 농도 분석은 가능하였으나 알루미나 충전 컬럼을 이용할 경우 측정시간과 재현성에 어려움을 보였다. 수소 캐리어 기체방법의 경우 아주 짧은 시간에 비교적 낮은 농도의 HD 기체 분석이 가능하였다.

Abstract

Gas Chromatography has been used for the on-line measurement of deutrium hydride (HD) which is used in a Tritium Removal Pilot Facility for the demonstration of the removal of the tritium mainly generated in CANDU reactors. Two methods with different carrier gases, neon and hydrogen, are tested and compared each other. It was showed that both the mothods could be possible to measure the concentration of H_2 and HD. However, the method with a column packed with alumina showed difficulty in the application due to quite long measurement time and reproducibility. The other method using hydrogen as a carrier gas could measure the concentration accurately within comparably short period.

1. 서론

중수로형 원자력발전소에서 생성되는 삼중수소 농도는 비교적 긴 반감기 때문에 발전소 운전연수가 증가함에 따라 계속 증가한다. 발전소 계통 내 삼중수소를 제거하기 위하여 한국원자력연구소와 한국전력공사 전력연구원에서는 삼중수소 제거시설(Tritium Removal Facility)를 개발하고 있다. 현재, 한국원자력연구소에서 개발한 삼중수소 제거시설 실증설비가 완성되어 가동 중이며, 이 실증설비에서는 삼중수소 대신 중수소화 수소(HD)와 물(H_2O)을 이용하여 삼중수소 제거시설(TRF) 설계에 필요한 설계인자들을 도출하고 있다. 이때 이용되는 저농도 HD 기체의 온라인 농도 측정을 위하여 기체 크로마토그라피법이 이용되고 있다.

기체 크로마토그래피법을 이용한 수소동위원소 분리 및 분석기술분야에서는, 1959년 Gant와 Yang [2] 그리고 Carter와 Smith [3, 4] 등이 경수소(H), 중수소(D) 및 삼중수소(T) 혼합기체로부터 이들이 각각 분리된 크로마토그램을 얻은 이래, 몇몇 연구자들은 분리효율의 개선과 분리용리시간(retention time)의 단축을 위해 고정상의 개발과 분석조건의 최적화에 대한 연구를 수행하여 왔다[5, 6, 7, 8].

Yamanishi 등[8]에 의하여 이들에 대한 분리용리 시간을 더욱 줄이면서 이성질체 분리피크를 효과적으로 없애기 위해 manganese chloride ($MnCl_2$)로 코팅된 alumina를 개발하여 JAERI (일본원자력연구소)에서 핵융합소재인 삼중수소의 농축법 [9-11]으로 활용하여오고 있다. 이 고정상에서는 manganese chloride상에서의 수소동위원소 이성질체인 ortho 및 para의 nuclear spin간 커다란 상호변환 속도의 특성 때문에 이성질체의 분리를 억제시킬 수 있기 때문이라고 보고한 바 있다[8]. 국내에서도 이 방법을 이용한 수소동위원소 분리 및 측정이 수행된 바 있다[12]. 즉, 수소동위원소 이성질체 분리를 억제하고 분리용리 시간을 단축하기 위하여, $MnCl_2$로 코팅된 alumina 고정상을 액체질소온도 분위기(–196°C)로 유지하고 기체 크로마토그래프에서 열전도도 검출기부(TCD)에 의한 수소동위원소의 분리용리 실험이 수행되어, 저농도 정량분석과 고순도 수소동위원소 분리기술의 기초를 마련하였었다.

본 연구의 목적은 혼합된 여러종류의 수소동위원소의 분리 및 농도 분석이 아

니라 H_2/HD 혼합기체로부터 HD 농도를 측정하기 위하여 상기의 네온을 캐리어 기체로 사용하는 알루미나 고정상을 이용한 측정법과 수소를 직접 캐리어 기체로 사용하는 방법을 비교하는 것이다. 두 방법의 비교 관점은 재현성과 민감도를 포함한 실증설비에서의 활용성에 두었다.

2. 실험

2.1 네온을 캐리어 기체로 사용한 경우

본 실험에 이용된 기체 크로마토그래피는 열전도도 검출기를 이용하여 흡착 후에 분리되고 용리된 수소동위원소들의 열저항치를 전위차 피크로 출력하여 혼합기체의 부피 분율로 환산하여 측정할 수 있도록 되어 있다. 이것을 응용하면, 분리피크의 면적으로부터 각각의 수소동위원소들의 분압을 측정할 수가 있거나 알고 있는 분압으로부터 수소동위원소 각각의 조성을 구할 수 있다. 정성 및 정량적인 표준분석자료를 마련하기 위해서는 우선적으로 기체 크로마토그래프의 분리 컬럼에 기지의 용적과 분압을 가진 시료주입장치가 필요하다. 캐리어 기체 속의 불순물 (특히 수소성분)을 산화제거하기 위하여 -196℃ 분위기의 molecular –sieve column trap을 기체 크로마토그래프의 압력조절기 전단에 부착하여 불순물(산화물, 수분 등)을 제거하였다.

컬럼 준비순서는 아세톤으로 빈 컬럼을 세척하고 네온 기체를 흘러 보내면서 아세톤을 증발시켜 없앤 후, 분리 컬럼(내경: 3mm, 길이: 8m)과 기준 컬럼(내경: 3mm, 길이: 8m)에 각각 고정상 충전물로서 activated alumina에 약 10%의 manganese chloride($MnCl_2$)가 입혀진 충전물 분말(60–80 Mesh)을 채웠다. 캐리어 기체의 불순물을 제거하기 위한 정화 컬럼은 molecular sieve 5A (60–80 mesh)를 내경 5mm, 길이 1m의 컬럼에 충전시켜 사용하였다. 모든 충전물들을 활성화하기 위하여 약 150℃ 분위기에서 24시간동안 네온 캐리어 기체를 통과시키면서 불순물들을 탈착시켜 날려보냈다. 기체 크로마토그래피 분석 조건으로 적용된 TCD의 전류와 온도를 180 mA 및 50℃로 그리고 오븐의 온도는 본 조건과는 무관하므로 약 40℃로 각각 설정하였다. 네온 캐리어 기체의 유량은 본 컬럼과 기준 컬럼에 대략 70㎖/min.의 유량으로 흘려보냈다.

본 실험에서는 수소동위원소들의 정성 및 정략 분석을 위한 표준 분석자료를

만들기 위하여 한국표준과학연구원에서 제조한 D_2 농도 0.113%, 0.236%, 0.326%의 H_2/D_2 혼합 기체를 백금담지 촉매가 충전된 컬럼을 통과시켜 HD 기체를 만들어 사용하였다.

분석기기가 안정화되도록 2시간 정도 예열을 한 후, 원하는 H_2/HD 혼합 가스를 액체질소에 담긴 알루미나로 충전된 컬럼을 통과시켜 크로마토그램을 얻은 후 분석 소프트웨어를 실행시켰다. 분석 시간은 H_2/HD 피크가 모두 검출되기에 충분한 시간인 29분 동안으로 설정하였으며, 1분간의 정지 시간 후 다시 측정하도록 하며 시료에 대해 5회에서 3회를 측정하였다.

분석의 어려움은 H_2에 비해 HD의 농도가 너무 낮아 HD 피크가 검출기 노이즈의 영향을 많이 받는다는 데에 있다. 따라서, 측정된 피크를 적분하는 방식에 따라 결과 해석을 임의로 조작할 수 있어 객관화된 측정치를 확보하는 데에 어려움이 있어 본 분석에서는 다음과 같이 설정하였다.

분석에 이용된 dsCHROM 소프트웨어는 분석을 자동으로 수행할 수 있게 되어 있다. 즉, peak width와 peak threshold를 조절하여 각 피크 넓이를 손쉽게 구할 수 있는 기능을 제공하고 있으나 HD의 농도가 낮아 이런 기능을 이용하여 H_2와 HD의 피크 넓이를 동시에 구할 수 없었다. 따라서 본 논문에서는 peak width(=100)와 peak threshold(=200)를 조절하여 HD 피크 넓이를 자동으로 구하도록 하였다.

2.2 수소를 캐리어 기체로 사용한 경우

실증설비에서 분석하고자 하는 수소동위원소가 단순히 H_2와 HD 만의 혼합이므로, H_2를 직접 캐리어 기체로 이용하게 되면 HD의 열전도도가 H_2와 달라 쉽게 그 면적을 구할 수 있다. 수소를 캐리어 기체로 사용할 경우 액체질소에 담겨 있는 알루미나 컬럼이 필요하지 않게 되며, 단순히 molecular sieve로 충전된 컬럼을 오븐 안에 설치한 후 혼합기체를 통과시켰다. 네온을 캐리어 기체로 사용할 경우 단점 중의 하나인 30여분의 긴 분석시간이 불과 2분이면 충분하였다.

분석기기의 운전 조건은 다음의 표 1에 주어진 조건에 따랐다.

표 1. 수소를 캐리어 기체로 사용할 경우 분석기기 운전 조건

Oven Temperature (℃)	90
Detector Temperature (℃)	120
Current (mA)	160
Carrier flow rate (㎖/min)	65
Reference flow rate (㎖/min)	85

3. 실험 결과 및 해석

3.1 네온을 캐리어 기체로 사용한 경우

H_2/D_2 혼합기체를 백금담지 촉매가 들어 있는 컬럼을 통과시키면 HD 기체로 전환된다. 그림 1은 이들 혼합기체들이 알루미나로 충전된 컬럼을 네온과 함께 통과한 기체들의 크로마토그램이다. 이 그림을 살펴보면 H_2 와 HD 피크만이 관찰될 뿐 D_2 피크는 관측되고 있지 않았다. H_2의 retention time은 13.6초 HD는 22.7초의 retention time을 보여 주며 두 혼합기체의 분리가 선명하게 이루어졌다.

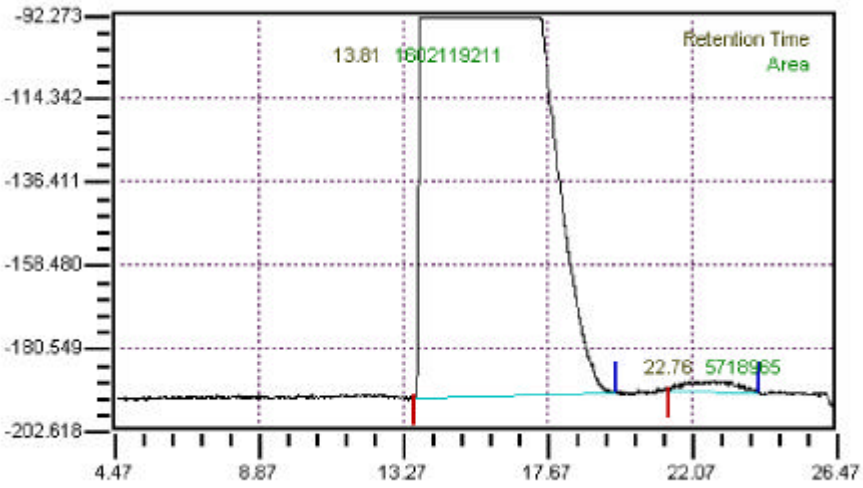

그림 1. 네온을 캐리어 기체로 이용해 얻은 H_2 와 HD의 크로마토그램

다음은 2가지의 서로 다른 D_2농도를 갖는 H_2/HD 혼합기체의 크로마토그램을 측정한 결과이다. 0.236% 혼합기체의 경우 5회 측정하였으며, 0.326% 혼합기체는 3회씩 2번 2회 1번을 측정하였다.

① 0.236% D_2/H_2 혼합기체 (5회 측정)

H_2 피크 넓이(A)	HD 피크 넓이(B)	B/A (%)	비고
1602119211	5718965	0.365	그림 1 참조
1605615103	5961152	0.371	
1607855996	5377988	0.334	
1614111488	5368637	0.332	
1607267792	5160538	0.321	
		0.3446	평균(m)
		0.0220	편차(s)

* 95% confidence interval, (0.3173, 0.3719)

$0.3446 \pm 2.776 * 0.022/\sqrt{5} = 0.3446 \pm 0.0273$ (t-distribution, 4 degrees of freedom)

② 0.326% D_2/H_2 혼합기체 (3회 측정)

H_2 피크 넓이(A)	HD 피크 넓이(B)	B/A (%)	비고
1599509115	6547608	0.409	
1603680484	7036685	0.438	
1611229068	9491177	0.589	
		0.479	평균(m)
		0.0966	편차(s)

* 95% confidence interval, (0.1848, 0.7726)

$0.4787 \pm 4.303 * 0.0966/\sqrt{2} = 0.4787 \pm 0.2939$ (t-distribution, 2 degrees of freedom)

③ 0.326% D_2/H_2 혼합기체 (3회 측정)

H_2 피크 넓이(A)	HD 피크 넓이(B)	B/A (%)	비고
468386599	1876281	0.399	
1230803159	4628907	0.375	
1233936983	6041016	0.489	
		0.421	평균(m)
		0.060	편차(s)

* 95% confidence interval, (0.2384, 0.6036)

$0.421 \pm 4.303 * 0.060/\sqrt{2} = 0.421 \pm 0.1826$ (t-distribution, 2 degrees of freedom)

④ 0.326% D_2/H_2 혼합기체 (2회 측정)

H_2 피크 넓이(A)	HD 피크 넓이(B)	B/A (%)	비고
1020892553	4670801	0.457	
1147562284	5000774	0.436	
		0.447	평균(m)
		0.0148	편차(s)

네온을 캐리어 가스로 이용하여 HD 농도 분석 결과 크로마토그램을 살펴 보면, D_2 가스를 백금담지 촉매로 충전된 컬럼을 통과시키면 대부분의 D_2가 H_2와 반응하여 HD로 바뀌어 크로마토그램에서는 관측되지 않았다.

H_2와 HD를 분리하여 농도를 측정하기 위해서는 상당히 긴 컬럼을 통과하여야 하며 1회 측정에 최소한 30분의 시간이 필요하였다. 따라서 측정 오차등을 감안하여 샘플 1개당 측정을 5회 실시할 경우 150분의 분석시간이 필요하였다.

0.326% 혼합기체의 경우 base line이 안정되지 않아, 3회씩 2회 2회씩 1회 측정한 3개의 HD/H_2 피크 넓이 비 비교결과 (0.479, 0.471, 0.447), 재현성과 민감도 측면에서 어려움을 보였다.

3.2 수소를 캐리어 기체로 사용한 경우

네온을 캐리어 기체로 사용한 경우 HD 피크가 작아 크로마토그램의 base line에 노이즈가 많을 경우 그 면적을 구하는 데에 어려움이 많았으며, 재현성도 떨어졌다. 또한, 측정시간이 너무 오래 걸려 측정의 본래 목적이 온라인 상태로 삼중수소 제거시설의 운전중 발생하는 HD 기체의 농도 분석이나 분석횟수를 증가시키면 그 의의를 상실하게 하였다.

백금 촉매가 충전된 컬럼으로부터 D_2가 모두 HD로 전환됨을 확인한 결과와 HD 피크의 크기가 비교적 크기 때문에 수소를 캐리어 기체로 사용하여 HD 농도 분석을 수행하였다. 이를 위하여 5가지의 서로 다른 농도의 표준시료를 준비하였으며, 이 표준시료를 이용하여 검량선을 구하여 실제 시료를 대상으로 분석을 수행하였다.

① 표준시료

검량선을 구하기 위해 사용되는 표준 시료는 한국표준과학연구원을 통해 준비

하였다. 가스 공급업체로부터 구입한 서로 다른 혼합비를 갖는 5개의 H_2/D_2 혼합가스를 한국표준과학연구원의 precision Gas Mass Spectrometer (Finnigan MAT 271)를 이용하여 분석한 결과 표 2에 주어진 값을 구했으며, 이를 다시 천연 H_2 중의 중수소(HD) 120 ppm, D_2 가스중의 HD 2300 ppm을[1] 고려하여 보정하였다.

보정 계산 예(0.23% 경우)는 다음과 같다:

$$D(\%) = 0.0023 + \frac{0.9977 \times 0.00012 + 0.0023 \times 0.0023}{2} = 0.00236 = 0.236\%$$

표 2. 표준시료 농도 보정값

시료 번호	한국표준과학연구원 측정결과 (D%)	보정값 (D%)
시료 1	0.23	0.236
시료 2	0.32	0.326
시료 3	0.74	0.747
시료 4	14.85	14.9
시료 5	20.95	21.0

② 검량선 작성

GC 검량선을 구하기 위하여 한국표준과학연구원을 통해 분석한 표준시료를 이용하였다. 5개의 시료중 비교적 농도가 낮은 3개의 시료에 대해 각 시료당 10회씩 2회의 측정을 하였다. 10회 측정 데이터 중 시료 교체시 발생하는 희석 효과가 눈에 띄고 있어 측정 데이터 중 영향을 받지 않는 7개씩의 자료를 사용하였다. 첫 번째와 두 번째 측정 자료의 일치 여부 판단을 위하여 간단한 통계 테스트를 하였다. 농도가 높은 시료 4와 시료 5의 경우 측정값의 재현성이 좋아 10회 측정 자료의 평균값을 이용하였다.

표 3은 각 시료들에 대해 7회씩 측정한 값이다. 여기서 수치는 각 크로마토그램의 면적 평균과 표준편차이다. 앞서 언급한 바와 같이 저농도의 경우 2회 측정을 하고, multiple sample case에서의 신뢰구간을 구하였다. 신뢰구간을 구하는 데에는 데이터 숫자(7개)가 작아 student t-distribution을 이용하였다. 이때

두 측정치 사이의 신뢰도 구간은 다음식을 이용하여 구하였다

$$(m_1 - m_2) \pm t_{\frac{\alpha}{2}} S_p \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}$$

여기서 $S_p^2 = \frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}$: pooled sample variance

n_1, n_2는 측정횟수

m_1, m_2는 평균값

S_1, S_2는 표준편차이다.

표 3. 각 표준시료에 대한 크로마토그램 면적 평균치 및 대표값

표준시료	1회 측정 (x_1)	2회 측정 (x_2)	($x_1 - x_2$)	대표값
시료 1	m_1 = 91.6 S1 = 8.34	m2 = 87.3 S2 = 3.30	(-1.75, 10.35)	89.5
시료 2	m1 = 127.1 S1 = 3.18	m2 = 116.0 S2 = 4.16	(7.58, 14.62)	121.6
시료 3	m1 = 294.6 S1 = 8.34	m2 = 299.3 S2 = 4.15	(-0.9, 10.3)	297.0
시료 4	m1 = 553.9 S1 = 1.66			553.9
시료 5	m1 = 805.7 S1 = 1.89			805.7

비교적 농도가 낮은 시료 1, 시료 2, 시료 3에 대한 2회 측정 결과를 살펴 보면 시료 1과 시료 3의 경우는 2회 측정치에 대한 신뢰도 검사를 한 결과 두 측정치가 신뢰할 수 있음을 보여주고 있으나 시료 2의 경우는 두 측정치 차이값이 영을 포함하고 있지 않음을 알 수 있다. 따라서 시료 2에 대해서는 상기의 측정값을 버리고 다시 2회 측정을 하여 앞서 언급한 방법과 동일한 방법으로 새로이 측정하여 두 측정치 평균값의 신뢰도 구간 [-1.44, 4.64]를 얻었으며, 이때 대표값은 121.6을 얻었다. 이렇게 구한 대표값과 표준시료의 농도를 이용하여 검량선을 구하였다(그림 2). 그림에서 알 수 있듯이 비교적 양호한 선형 검량선을 구할 수 있었다.

그림 3은 수소를 캐리어 기체로 사용한 검량선을 이용해 삼중수소 제거시설 실

증설비에서 실측한 크로마토그램이다. 이와 같이 수소를 캐리어 기체로 사용할 경우 비교적 짧은 시간에 정확하게 HD 기체의 농도를 측정할 수 있었다.

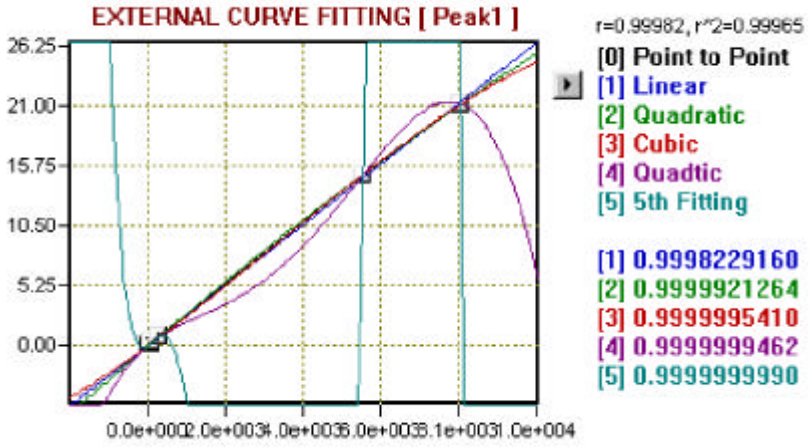

그림 2. 수소를 캐리어 기체로 이용한 경우 구한 검량선

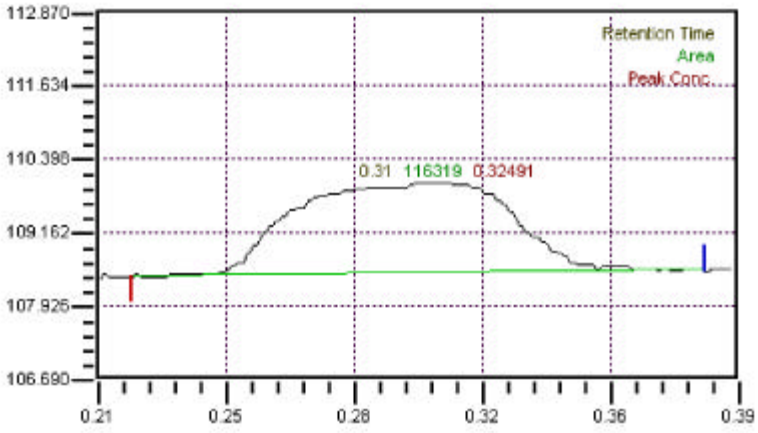

그림 3. 삼중수소 제거시설 실증설비에서 HD 농도를 실측한 값

4. 결론

삼중수소 제거시설 실증설비에서는 삼중수소 대신 중수소화 수소(HD)와 물을

이용하여 삼중수소 제거시설(TRF) 설계에 필요한 설계인자들을 도출하고 있다. 이때 이용되는 저농도 HD 기체의 온라인 농도 측정을 위하여 기체 크로마토그라피법이 이용되고 있다. 기체 크로마토그래피법을 이용하여 수소동위원소를 분석하는 방법으로는 동위원소들이 혼합되어 있을 경우 액체질소 조건아래 알루미나 컬럼과 네온을 캐리어 기체로 이용하며, 단일 원소일 경우에는 수소를 캐리어 기체로 사용하여 측정하면 된다.

네온을 캐리어 기체로 사용한 경우 HD 피크가 작아 크로마토그램의 base line에 노이즈가 많을 경우 그 면적을 구하는 데에 어려움이 많았으며, 재현성도 떨어졌다. 또한, 측정시간이 너무 오래 걸려 측정의 본래 목적이 온라인 상태로 삼중수소 제거시설의 운전중 발생하는 HD 기체의 농도 분석이나 분석횟수를 증가시키면 그 의의를 상실하게 하였다.

수소를 캐리어 기체로 활용한 경우 HD 농도가 상당히 낮았음에도 불구하고 비교적 짧은 시간 (2분 정도)에 상당히 정확하며, 재현성 있는 측정 결과를 보여 주었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었음.

참 고 문 헌

[1] 이한수외, 삼중수소 제거기술 개발(I) 제2단계, 한국원자력연구소 (2000).

[2] P. L. Gant and K. Yang, *Science*, **129**, 1548 (1959)

[3] W. R. Moorer and H. R. Ward., *J.Am.Chem.Soc.*, **80**, 2909 (1958)

[4] E. H. Carter, Jr., and H. A. Smith, *J.Phys.Chem.*, **67**, 1512 (1963)

[5] G. F. Shipman, *Anal. Chem.*, 34(7), 877 (1962)

[6] C. Genty and R. Schott, *Anal. Chem.*, **42**(1), 7 (1970)

[7] D. K. Warner, R. E. Sprague and D. R. Bohl, *MLM-2356* (1976)

[8] T. Yamanishi and H. Kudo, *J.Chromatogr.*, **475**, 125 (1988)

[9] M. Saeki, T. Hirabayashi, Y. Aratono, T. Hasegawa and E. Tachikawa, *J.Nucl.Sci.Tech.*, **20**(9), 762 (1983)

[10] M. Tanase, K. Kurosawa, M. Fujie, H. Sugai, S. Okane and M. Kato, *Fusion Technology*, **14**, 1090 (1988)

[11] M. Tanase, M. Kato, K. Kurosawa, S. Motoishi, S. Okane and H. Sugai, *J.Nucl.Sci.Tech.*, **25**(2), 198 (1988)

[12] **김광락외**, **비활성 알루미나 고정상을 이용한 수소동위원소의 크로마토그래피 분리**, J of Korean Ind. & Eng. Chemistry, Vol. 9 (1), pp. 121 - 128 (1997).