

## 불꽃이온화 검출기에 의한 기체크로마토그래피 분석에서의 매트릭스의 영향

박병언 · 김한수\* · 박두선 · 손무룡

대성산소(주) 대성초저온연구소

\*강릉대학교 공업화학과

(1992년 11월 16일 접수, 1993년 9월 3일 채택)

## Matrix Effect on Gas Chromatographic Analysis with Flame Ionization Detector

Byung Eon Park, Han Soo Kim\*, Doo Seon Park and Moo Ryong Son

Daesung Cryogenic Research Institute, Daesung Sanso Co., Ltd.

\*Department of Industrial Chemistry, Kangnung National University

(Received 16 November 1992; accepted 3 September 1993)

### 요 약

불꽃이온화 검출기를 이용한 기체크로마토그래피에 의한 가스분석에서 매트릭스효과(matrix effect)를 정의하고, 캐리어가스와 시료를 포함하고 있는 바탕가스의 종류에 따른 매트릭스에 의한 영향을 조사하였다. 일반적으로 FID(Flame Ionization Detector)가 무기가스인 He, N<sub>2</sub>, Ar 및 O<sub>2</sub> 등에는 거의 감응하지 않는 것으로 알려져 있으나, 캐리어가스의 선택에 따라 매트릭스의 효과는 상당히 크게 나타남을 알 수 있었다. 캐리어가스와 바탕가스의 종류가 같을 때에는 매트릭스효과는 나타나지 않았다. 그러나 바탕가스와 캐리어가스가 다를 때에는 말할 것도 없고, 바탕가스중에 캐리어가스와 다른 성분으로서 위에 나타난 가스가 들어 있을 때, 그 농도가 수 % (5% 이내) 정도라도 감지할 수 있는 피크를 나타내었다. 이 때 피크의 크기는 같은 농도에서 O<sub>2</sub>>H<sub>2</sub>>He>Ar>N<sub>2</sub>의 순서로 나타났으며, 이것은 검출기의 연소를 위해 O<sub>2</sub>(또는 공기)와 H<sub>2</sub>를 쓰고 있으므로 O<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>의 경우 매트릭스효과가 큰 것으로 생각되며, 다른 성분의 경우에도 캐리어가스와 다른 성분이 검출기내로 도입되면서 검출기의 주위 조건이 변함으로서 검출기의 감도가 변하는 것으로 판단된다. 따라서 순수가스 분석에서는 캐리어가스를 바탕가스와 같은 것으로 선택하는 것이 좋으며, 만일 캐리어가스와 바탕가스가 같지 않을 때에는 매트릭스효과에 의한 피크를 예측하는게 좋은 것으로 나타났다. 혼합가스의 분석의 경우에는 바탕가스의 성분중 캐리어가스와 같지 않은 성분이 몇 % 정도 포함되어 있을지라도 매트릭스효과에 의한 피크를 예상해야만 하는 것으로 나타났다.

**Abstract**—The matrix effect of balance gases on gas chromatographic analysis with FID(Flame Ionization Detector) was investigated. It was well known that the inorganic gases such as He, N<sub>2</sub>, Ar and O<sub>2</sub> gave little or no response in the FID, but it gave a noticeable response according to the chosen carrier gas. When the carrier gas was the same as the balance, no matrix effect was found. But when the balance gas had any above mentioned gas as a different component from the carrier gas, even if the concentration of component was a small amount (about 5%), the matrix effect appeared. The effect decreased as follows: O<sub>2</sub>>H<sub>2</sub>>He>Ar>N<sub>2</sub>. In the case of O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>, the effect was quite large because of using O<sub>2</sub>(or air) and H<sub>2</sub> for the flame of the FID. When the balance gases were He, Ar and N<sub>2</sub>, also the matrix effect appeared due to

the change of the environment of detector by the introduction of those balance gases. From this experiment, it is better to choose the same carrier gas with the balance gas component in the pure gas analysis. If the balance gas is not the same as the carrier gas, it should be expected that the matrix effect will appear. And also, with mixed gas analysis, the matrix effect will be certainly found, even if that mixed gas has just a few percent of the different component from the carrier gas.

## 1. 서 론

최근 반도체산업의 발달로 집적회로의 집적도는 더욱 높아지게 되었고, 이제는 초밀도집적회로(ULSI) 제작 기술의 시대가 되었다. 이러한 고밀도의 반도체부품의 생산은 그에 따른 반도체용 기초물질들의 정제 및 분석기술이 반도체산업의 중요기술로 대두되었다[1, 2]. 반도체용 초고순도가스의 경우 국내의 소수기업에서 생산하고 있으나, 가스 순도의 신뢰성과 분석기술의 수준이 아직 만족할 만한 정도는 못되며, 분석장비는 물론 전문분석기술자의 부족으로 인하여 많은 애로를 겪고 있다. 또한 분석장비를 갖추었다 하더라도 고순도분석에 필요한 신뢰성 높은 표준가스의 구입이 매우 어려운 실정이다.

가스분석에서 널리 이용되고 있는 기체크로마토그래피의 경우 정밀분석에서 캐리어가스의 선택이 매우 중요하다. 가스분석에서 널리 쓰이는 캐리어가스로는 He, N<sub>2</sub>, Ar 등의 불활성가스와 H<sub>2</sub>가 있다. 이들 캐리어가스의 선택은 시료가스를 포함하는 바탕가스의 종류 및 분석하고자 하는 성분의 종류에 따라 적합하게 이루어져야 하지만, 캐리어가스는 다른 불순물의 영향을 배제하기 위하여 고순도를 사용하는 물론 불순물 제거를 위한 여러 가지 trap을 붙여 사용하고 있고, 또 캐리어가스를 교체할 경우 상당한 시간의 안정화가 필요하므로 캐리어가스를 자주 교체하는 것은 바람직하지 못하다. 따라서, 캐리어가스 또는 바탕가스의 종류가 달라지더라도 캐리어가스와 바탕가스에 따라 크로마토그램의 변화를 예측할 수 있으면, 캐리어가스의 빈번한 교체를 줄일 수 있음은 물론, 예측치 못한 피크에 의한 분석 오류를 방지할 수 있게 된다. 하나의 실례로써, 공기분리장치를 가지고 있는 당사에서는 저압정류탑 하부로부터 정제되기 직전의 제품인 액체산소중의 탄화수소분을 파악하기 위하여 FID를 사용하여 GC로 분석한 결과, 항상 2개의 선명한 피크를 볼 수 있었다. 2개의 피크중 뒤에 나오는 피크는 CH<sub>4</sub>에 의한 것임을 쉽게 알 수 있었으나 다른 또 하나의 피크가 어떤 성분때문에 나타나는 것인지 파악하기 어려웠다. 이 피크는 L'Air Liquide Co.로부터 수입한 N60(99.9999%)인 고순도 O<sub>2</sub> 가스에서도 발견되었으며, 이 피크의 정체가 무엇인가를

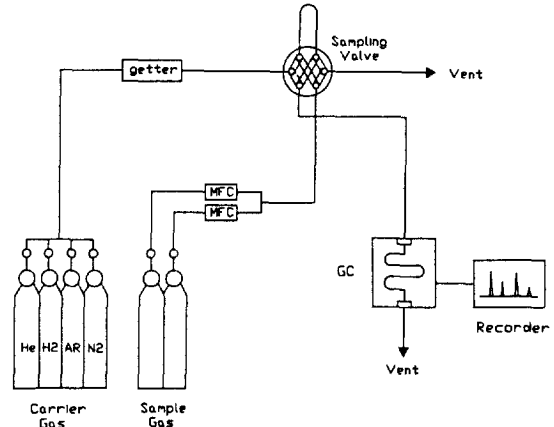


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

파악하기 위한 것이 본 연구의 동기이다. 앞에서도 언급한 바와 같이 캐리어가스와 바탕가스에 따라 분석결과를 예측치 못하면 엉뚱한 피크를 특정성분으로 오인하여 빚어지는 분석오류가 종종 발생한다.

본 연구에서는 기체크로마토그래피에 의한 가스분석에서 불꽃이온화 검출기(FID)를 사용할 경우 나타나는 매트릭스효과를 정의하고, 캐리어가스와 시료가스를 포함하는 바탕가스(balance gas)의 종류에 따른 분석결과에 미치는 매트릭스효과를 조사하였다.

## 2. 실험

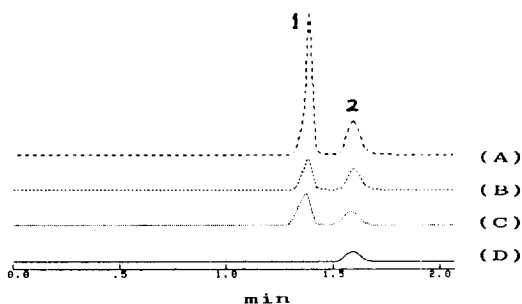
### 2-1. 실험장치

실험에 사용된 장치의 개략도는 Fig. 1과 같다. 실험 장치에 사용된 모든 tube, fitting 및 valve는 Swagelok Co.의 stainless steel 제품이었으며, 캐리어가스는 수분제거용 trap과 그밖의 불순물 제거를 위한 Saes getters Co.의 Model GC50 정제장치를 부착하여 정화하였다. 분석은 Shimadzu model GC-14A 기체크로마토그래피에 의해 수행하였으며, 시료가스는 Shimadzu MGS-5 Gas sampling valve를 통해 항상 일정한 양을 도입하였다. 컬럼 및 검출기의 분석조건은 Table 1과 같다.

혼합가스 분석에서의 매트릭스효과를 알아보기 위하여 시료가스를 정확한 비율로 혼합하는데에는 MFC

Table 1. Operational conditions of column and detector

Column:	Activated alumina
	80/100 mesh, 3 mm I.D.×2 m
Column temp:	30°C
Detector:	FID
Detector temp.:	200°C
Range:	10 <sup>1</sup>
Sample loop:	1 ml
Carrier gas:	30 ml/min

Fig. 2. Chromatogram of (A) K510, (B) E750 and (C) K500 which are related with the liquid oxygen production, and (D) CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> standard gas.

(Mass Flow Controller, Model FC-260, TYLAN Co.)를 사용하였으며, MFC는 각 가스의 경우에 대하여 비누방울유량계(soap bubble flow meter)로 교정하였다.

## 2-2. 가스

사용된 캐리어가스는 He, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 및 Ar이었으며, L'Air Liquide Co.의 제품으로 모두 순도 N60(99.9999%) 이상의 것이었다. 시료가스로는 캐리어가스로 사용된 것과 동일한 He, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar 및 N60의 O<sub>2</sub>(L'Air Liquide Co.), 그리고 당사제품 O<sub>2</sub>(순도 99.6%, Ar 0.4% 포함)를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

먼저 당사의 공기분리플랜트의 O<sub>2</sub> 생산라인과 관련된 3개 라인(K510, E750, K500)의 시료를 FID로 분석하여 Fig. 2에 나타내었다. 이 때의 캐리어가스는 N<sub>2</sub>이었고, 기타 다른 조건은 Table 1과 같다. 3개 라인의 기체성분의 조성(%)은 Table 2와 같다. Fig. 2에서 2번째 피크는 CH<sub>4</sub>에 의한 것임을 확인하였으나, 1번의 피크는 여러 가지 탄화수소가 포함된 표준가스의 크로마토그램(Fig. 3)의 어느 것과도 일치하지 않았다. 다만 1번 피크는 O<sub>2</sub>의 양이 지배적인 라인 K510의 경우 더욱 큰 것을 알 수 있었으며

Table 2. Composition of line K510, E750 and K500

Line comp.	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Ar
K510	—	99.6	0.4
E750	56.2	42.2	1.6
K500	60.0	38.5	1.5

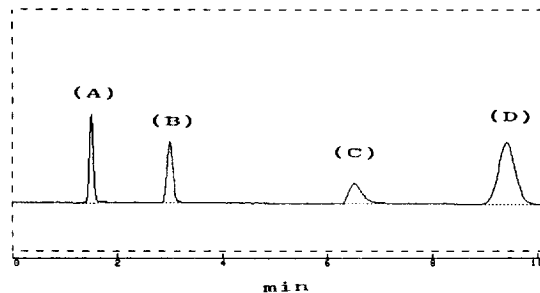
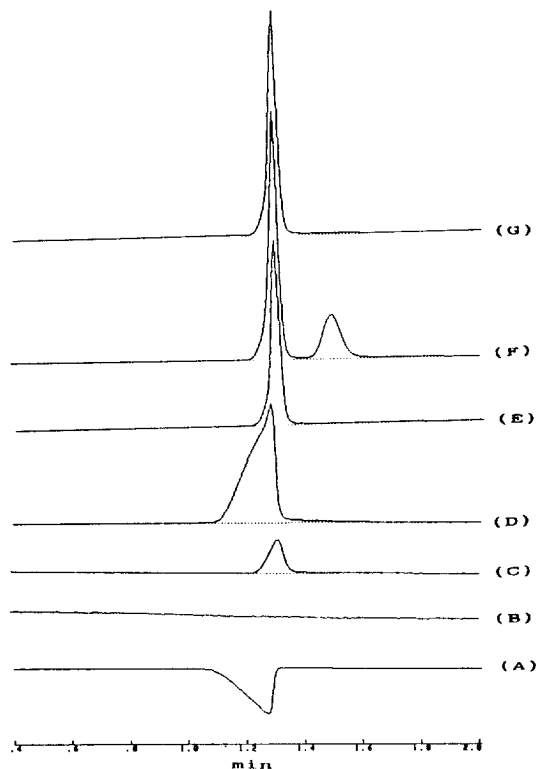
Fig. 3. Chromatogram of hydrocarbons, (A) CH<sub>4</sub>; (B) C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>; (C) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>; and (D) C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>.Fig. 4. Chromatogram of various gases by using FID, (A): He(N60); (B): N<sub>2</sub>(N60); (C): Ar(N60); (D): H<sub>2</sub>(N60); (E): O<sub>2</sub>(N60); (F): LO<sub>2</sub> of Daesung Sanso Co. Ltd.; (G): after purification of sample (F) with Pd catalyst at 350°C, the carrier gas was N<sub>2</sub>.

Table 3. The retention time(min) of various gases when the carrier gas was He, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and Ar, respectively

Carrier gases	Sample gases				
	He	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Ar
He	—	1.234	1.281	1.289	1.301
H <sub>2</sub>	0.634	—	0.668	—	0.675
N <sub>2</sub>	1.274	1.278	—	1.303	1.308
Ar	1.470	1.474	1.494	1.504	—

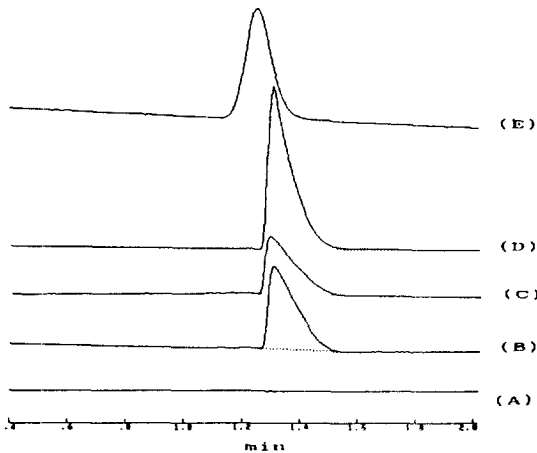


Fig. 5. Chromatogram of (A) He, (B) Ar, (C) N<sub>2</sub>, (D) O<sub>2</sub>, and (E) H<sub>2</sub> when the carrier gas was He.

이 1번 피크가 탄화수소의 일종일 것으로 추측하고, 탄화수소가 완전히 제거된 N60 고순도 O<sub>2</sub>를 시료로 사용하여 측정된 결과, 마찬가지로 1번 피크가 나타났다(Fig. 4E). 또한 캐리어가스를 N<sub>2</sub>로 바꾸어 N60 고순도의 He, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 및 Ar 시료가스를 분석한 결과 Fig. 4A-D와 같은 피크를 얻었다. Fig. 4에서도 알 수 있듯이 캐리어가스를 N<sub>2</sub>로 했을 때 바탕가스가 N<sub>2</sub>인 경우를 제외한 모든 가스의 경우 1번 피크가 나타났으며 바탕가스가 He인 경우에는 극성이 반대로 나타났다. 본 연구에서 피크의 극성은 CH<sub>4</sub>의 피크를 기준으로 하여, 그와 반대이면 음의 피크(negative peak)로 표현하였다. 피크의 크기는 O<sub>2</sub>>H<sub>2</sub>>He>Ar의 순이었다. 이번에는 이 피크가 탄화수소분에 의한 것인가를 확인하기 위하여 CH<sub>4</sub>를 포함하고 있는 제품의 액체산소를 시료로 하여 크로마토그램을 얻고(Fig. 4F), 이 시료를 Pd 촉매를 통하여 반응시킨 뒤 다시 분석하였다(Fig. 4G). 그 결과 CH<sub>4</sub>에 의한 피크는 완전히 제거되었으나 문제의 피크는 아무런 변화를 나타내지 않았다. Fig. 4의 실험결과 문제의 1번 피크는 탄화수소에 의한 것이 아니라 소위 "air peak"[3,

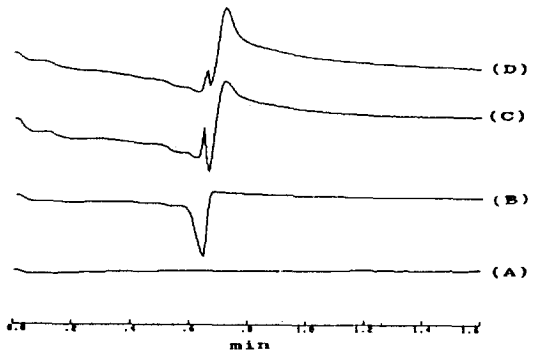


Fig. 6. Chromatogram of (A) H<sub>2</sub>, (B) He, (C) N<sub>2</sub>, and (D) Ar, when the carrier gas was H<sub>2</sub>.

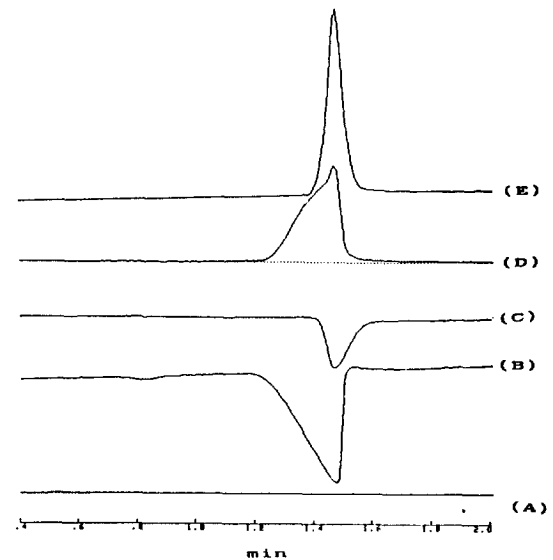


Fig. 7. Chromatogram of (A) Ar, (B) He, (C) N<sub>2</sub>, (D) H<sub>2</sub>, and (E) O<sub>2</sub> when the carrier gas was Ar.

4]라 불리우는 피크로 생각되었고, 이 "air peak"는 캐리어가스와 시료를 포함한 바탕가스가 서로 다를 경우 나타나는 것을 알 수 있었다. 이를 보다 정확히 살펴보기 위하여 Table 3과 같이 캐리어 가스와 시료가스를 바꾸어 가면서 분석하여 얻은 크로마토그램을 Fig. 5-7에 나타내었다.

Fig. 4-7에 보이듯이 캐리어가스와 시료가스가 포함된 바탕가스의 종류가 같을 경우에는 1번의 피크는 나타나지 않았다. 그러나 캐리어가스와 바탕가스의 종류가 다를 경우에는 반드시 그 피크가 나타났다. 시료가스는 모두 N60의 고순도가스이었으므로 탄화수소 성분이 없을 뿐만 아니라, 만일 탄화수소분이 포함되어 있다면

캐리어가스와 바탕가스가 같을 경우라도 그 피크는 나타나야만 한다. 따라서 그 피크는 탄화수소에 의한 피크가 아니라 바탕가스에 의한 피크임이 분명한 것을 알 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 FID에 의한 기체 크로마토그래피 분석에서 시료 성분을 포함하고 있는 바탕가스가 마치 불순물에 의한 피크처럼 크로마토그램 상에 나타나는 현상을 발광분석법에서 시료를 지지하기 위하여 사용되어지는 매트릭스 물질이 스펙트럼상에 영향을 주는 현상에 견주어 “매트릭스효과(matrix effect)”로 정의하였다. 매트릭스효과는 분석화학에서 이미 정의된 바 있으나[5-7], 기체 크로마토그래피 분석에서는 거의 사용된 적이 없으며 단지 “air peak” 등으로 해석되고 있다. 그러나 이러한 현상이  $N_2$ ,  $O_2$  및 Ar 등의 공기성분 뿐만이 아니라, He,  $H_2$  등의 다른 성분에 의해서도 일어나기 때문에 좀 더 일반적인 표현을 사용하였다. 이와 같은 이유로 본 연구에서는 시료를 포함하고 있는 바탕가스(balance gas)를 단순히 매트릭스(matrix)로 표현하였다.

Fig. 2의 라인(A)-(C)의 피크 1번도 시료가스중의  $O_2$ 에 의한 매트릭스효과임을 알 수 있다.  $O_2$ 의 성분이 많은 라인 K510의 1번 피크가 상대적으로 크게 나타나는 것도 같은 이유에 근거한다. 그런데도 시료가스를 포함하는 매트릭스에 의해 나타나는 피크는, 매트릭스의 함량이 수십 %-100%임에도 불구하고, 실제 수ppm의 탄화수소가 나타내는 피크의 크기와 비슷하므로, 잘못하면 탄화수소에 의한 피크로 오인할 우려가 있다. 물론 어느 경우이건 머무름 시간이  $CH_4$  보다 빠르므로 쉽게 구분이 되기는 하겠지만, 분석자의 분석방법에 따라  $CH_4$  피크와 매우 근접해서 나타날 경우도 있으므로 주의가 요구된다. Fig. 5에서 바탕가스가  $O_2$ ,  $H_2$ 일 때 특히 피크가 크게 나타나는 것은 FID의 연소가스로써 수소와 산소(또는 공기)를 사용하기 때문에 검출기의 조건변화가 클 것으로 예상되며, FID의 감도는 수소와 산소(또는 공기)의 유량에 따라 상당히 변하는 것으로 알려져 있다[3]. 그 외에 He,  $N_2$ , Ar의 경우에도 캐리어가스와 매트릭스가 다를 때 FID의 감도에 영향을 주는 것은 가스의 열적 성질 등이 다르므로 시료가스의 매트릭스가 검출기로 도입되면서 검출기의 조건이 변하게 되기 때문인 것으로 생각된다. FID의 구조에서 cathode이며 불꽃을 형성하는 jet 부분을 시료가스가 지나게 되는데, 시료가스와 캐리어가스의 종류가 달라지면 불꽃에 직접적인 영향을 주게 된다. 물론 시료가스에 의해 검출기 전체의 온도변화를 기대하기는 어렵지만 불꽃의 세기에는 어느 정도 영향을 줄 것은 명백하다. 다만 검출기 내부로 도입된 불활성가스(He,  $N_2$ , Ar)가 이온화되는가에 대해서는 확실한 증거는 없지만, 이온

화되기 힘들 것이라는게 지배적인 의견이다. 만일 이온화에 의해 피크를 나타낸다면 음의 피크에 대한 설명이 곤란해진다. 어쨌든 불꽃 주위의 온도가 검출기의 감도에 영향을 주는 것은 명백하고, 이러한 영향은 도입된 시료가스의 열적인 성질과 관계가 있는 것은 틀림없다. 다만 그것이 불꽃자체가 영향을 받기 때문인지 검출기의 온도가 내려가기 때문인지는 확실치 않지만 시료가스의 도입으로 직접적인 영향을 받는 것은 불꽃이므로 불꽃의 변화가 감도에 영향을 주는게 아닌가 생각된다. 위의 결과로부터 캐리어가스의 선택은 시료를 포함하고 있는 매트릭스와 같은 것으로 하거나, 다른 경우라면 매트릭스에 의한 피크의 출현을 예측하는 것이 좋다. 또한  $H_2$ 를 캐리어가스로 사용하였을 때에는 sampling valve의 switching에도 영향을 받을만큼 민감하고, 다른 캐리어가스의 경우에는 비교적 영향이 적은 Ar과  $N_2$  매트릭스에 대해서도  $H_2$ 를 캐리어로 사용하면 비교적 크게 감응하므로 부득이한 경우가 아니면  $H_2$ 를 캐리어로 사용하는 것은 바람직하지 못한 것으로 여겨진다.

매트릭스에 의한 매트릭스효과는 캐리어가스의 종류에 관계없이  $O_2$ 의 경우가 가장 컸으며, 다음이  $H_2$ 이었다. 불활성가스의 경우에는  $O_2$  및  $H_2$ 에 비해 그 효과가 현저히 적었으며  $He > Ar > N_2$ 의 순서이었다. 그리고 캐리어가  $N_2$ 일 때 He, 캐리어가 Ar일 때 He 및  $N_2$ , 캐리어가  $H_2$ 일 때 He 등의 경우에는 음의 피크가 나타났다.  $H_2$  캐리어의 경우 위험성을 고려하여  $O_2$  시험은 하지 않았다. 음의 피크가 나타나는 것은 캐리어가스로 사용된 기체보다 매트릭스로 사용된 기체의 분자량이 작은(또는 열전도도가 큰) 경우인데, 불활성가스의 경우에는 이 원칙이 잘 맞는다. 그러나  $H_2$ 와  $O_2$ 의 경우에는 불꽃 자체에 영향을 미치므로 항상 상승효과만을 나타낸다. 불활성가스의 경우 캐리어보다 분자량이 작은 기체가 검출기로 도입되면 검출기로부터 열을 빨리 뺏아가므로 검출기의 온도가 미소하나마 내려가게 되는 역효과로 작용하게 된다. 분자량이 가장 작은  $H_2$ 를 캐리어로 했을 경우, 어느 경우라도 매트릭스의 분자량이 크므로 음의 피크를 나타내지 않을 것으로 예상되지만,  $H_2$ 는 상승효과를 나타내는 기체이므로  $H_2$  캐리어에 의해 불활성의 매트릭스가 검출기로 도입되면서 상대적으로 검출기내의  $H_2$  양이 감소하게 되어 역효과를 가져오게 되므로 음의 피크를 나타내게 된다.  $H_2$ 를 캐리어로 했을 때, 시료가  $H_2$  보다 분자량이 훨씬 큰  $N_2$  및 Ar이면, sampling valve를 switching하는 순간, 캐리어의 흐름에 변화가 생기므로 검출기내로 도입되는  $H_2$ 의 양에 역시 변화가 생기게 되어 크로마토그램이 복잡하게 나타난다. 그러나  $H_2$ 와 분자량의 차이가 적은 He의 경우에는 비

Table 4. The composition of sample gases

Carrier gases	Sample gases				
	He	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Ar	O <sub>2</sub>
He	—	He : H <sub>2</sub>	He : N <sub>2</sub>	He : Ar	He : O <sub>2</sub>
		80 : 20	80 : 20	80 : 20	80 : 20
		60 : 40	60 : 40	60 : 40	60 : 40
		40 : 60	40 : 60	40 : 60	40 : 60
N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> : He	N <sub>2</sub> : H <sub>2</sub>	—	N <sub>2</sub> : Ar	N <sub>2</sub> : O <sub>2</sub>
		80 : 20		80 : 20	80 : 20
		60 : 40		60 : 40	60 : 40
		40 : 60		40 : 60	40 : 60
Ar	Ar : He	Ar : H <sub>2</sub>	Ar : N <sub>2</sub>	—	Ar : O <sub>2</sub>
		80 : 20			80 : 20
		60 : 40			60 : 40
		40 : 60			40 : 60

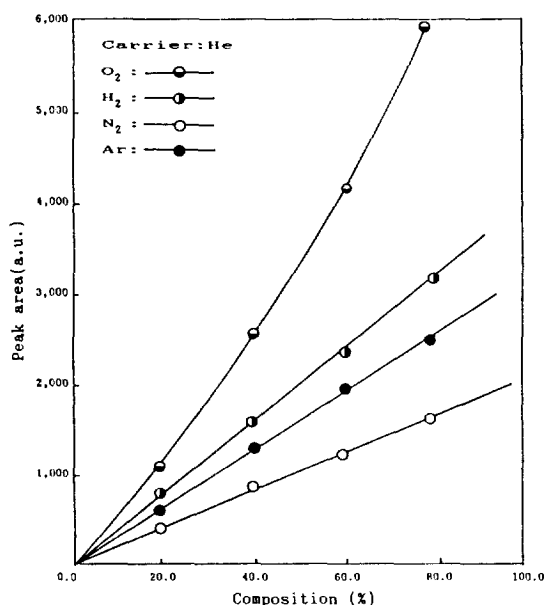
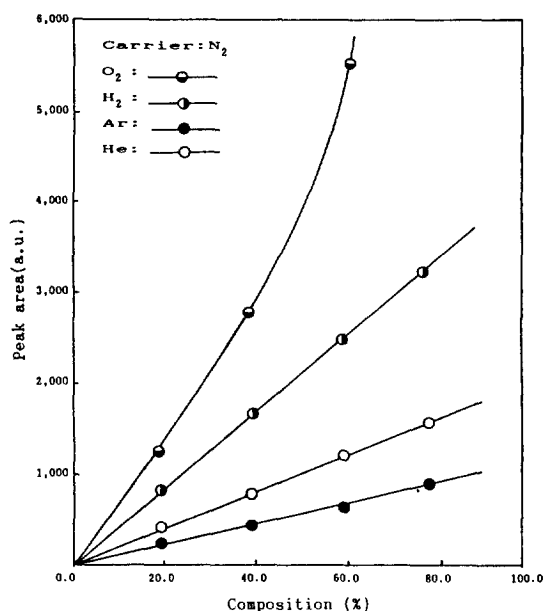


Fig. 8. Plot of the peak area against the composition of sample as in Table 4 when the carrier gas was He.

교적 명확한 음의 피크를 나타내게 된다.

Table 3에서 알 수 있듯이 캐리어 및 시료가스의 종류에 따라 머무름 시간에 약간의 차이를 보여주는데, 동일한 캐리어의 경우 시료의 종류에 따라  $\text{He} > \text{H}_2 > \text{N}_2 > \text{O}_2 > \text{Ar}$ 의 순서로 나타났고, 같은 시료일 때에는 캐리어가  $\text{H}_2 > \text{He} > \text{N}_2 > \text{Ar}$ 의 순서일 때로 나타났다. 머무름 시간은 동일한 캐리어에서 시료의 종류에 따라 근소한

Fig. 9. Plot of the peak area against the composition of sample as in Table 4 when the carrier gas was N<sub>2</sub>.

차이를 보여주고 있으나 캐리어의 종류에 따라서는 동일한 시료에 대해서라도 머무름시간은 상당한 차이를 보여주었다. 즉 머무름시간은 시료의 종류에 크게 지배받는 것이 아니라 캐리어가스의 종류에 크게 좌우됨을 알 수 있었다. 그런데 He와 H<sub>2</sub>의 경우, 머무름시간에 특이한 양상을 나타내고 있는데, 이들이 시료일 경우, 이들 자체의 머무름시간은 근소하게나마 He이 H<sub>2</sub>보다 빠르지만, 이들이 캐리어로 사용될 경우, 다른 시료가스의 머무름시간은 H<sub>2</sub>가 He보다 훨씬 빠른 것을 알 수 있다.

캐리어가스와 시료가스의 매트릭스가 다를 때 나타나는 매트릭스효과는 순수가스의 분석에서 뿐만 아니라 혼합가스의 분석에서도 나타날 것으로 예상되므로, 시료가스의 바탕가스 성분중 캐리어가스와 다른 성분이 포함되는 정도에 따라 매트릭스효과가 어떻게 나타나는지를 알아보기 위하여 시료의 조성을 Table 4와 같이 바꿔가면서 실험하였다.

캐리어가스를 각각 He, N<sub>2</sub>, Ar으로 했을 때, 시료가스의 매트릭스를 캐리어가스 이외의 성분이 각각 20-80%까지 변화시켜 가면서 얻은 크로마토그램의 피크면적을 각 성분의 농도에 따라 Fig. 8-10에 나타내었다. Fig. 8-10에서도 알 수 있듯이, 캐리어가스를 He, N<sub>2</sub>, Ar으로 했을 때에 O<sub>2</sub>를 제외한 He, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar의 경우에는 성분의 농도에 따라 각 피크의 면적은 좋은 직선

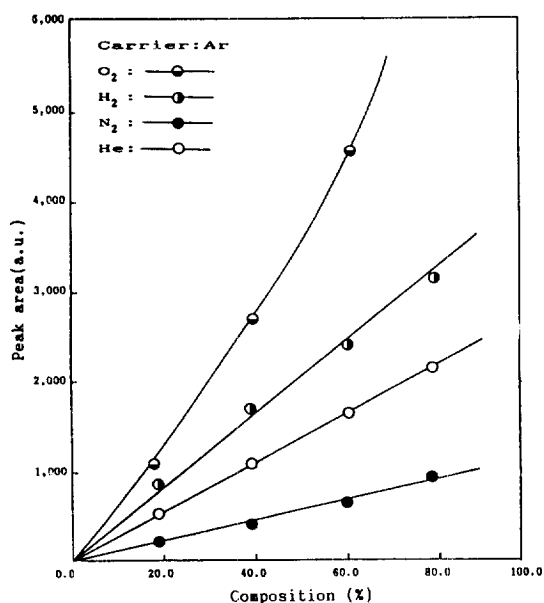


Fig. 10. Plot of the peak area against the composition of sample as in Table 4 when the carrier gas was Ar.

성을 나타내었다.  $O_2$ 의 경우에는 농도가 커짐에 따라 피크의 면적은 2차 함수적으로 증가하였다. 매트릭스에 의한 매트릭스효과는  $O_2 > H_2 > He > Ar > N_2$ 의 순서로 나타났으며 불활성가스인 He,  $N_2$ , Ar의 경우에는, 캐리어가스와 바탕가스 성분간의 질량의 차이, 즉 열전도성의 차이가 클수록 매트릭스효과가 큰 것을 알 수 있었다. 예를 들면, He를 캐리어가스로 했을 때에는  $N_2$  보다는 Ar이,  $N_2$ 를 캐리어로 했을 경우에는 Ar 보다는 He이 매트릭스효과가 더 큰 것을 알 수 있었고, 같은 이유로 Ar 캐리어의 경우에는  $N_2$  보다는 He에 의한 피크가 큰 것을 알 수 있었다. 따라서 캐리어가  $N_2$ 이고 매트릭스가 Ar일 때 가장 효과가 적은 것을 알 수 있었다. 한편 연소가스인  $H_2$  및  $O_2$ 는 캐리어가스와의 질량차이 등에는 아무런 영향을 보여주지 않았다. 즉  $H_2$  및  $O_2$ 는 불꽃에 영향을 미치는 것이 지배적이므로 열전도성에 의한 영향은 거의 무시할 수 있는 것으로 생각된다. 그리고 매트릭스중에 캐리어가스와 다른 성분이 수 % (약 5%) 정도만 포함되어 있어도 FID에 의한 GC 분석에서 감지할 수 있는 정도의 피크를 나타내므로 순수가스의 분석이 아닌 경우, 이러한 매트릭스효과에 의한 피크를 예측하여야 할 것으로 판단된다.

혼합가스의 분석에서 매트릭스에 캐리어와 다른 성분이 한 가지만 포함되어 있을 경우 농도에 따른 매트

Table 5. Combination of mixed gas when the carrier gas was He,  $N_2$ , and Ar

Carrier gases	Sample gases					
He	$N_2 : H_2$	$N_2 : O_2$	$N_2 : Ar$	$H_2 : Ar$	$O_2 : Ar$	
	4 : 1	4 : 1	1 : 1	1 : 4	1 : 4	
$N_2$	$He : H_2$	$He : Ar$	$He : O_2$	$H_2 : Ar$	$O_2 : Ar$	
	2 : 1	2 : 3	4 : 1	1 : 4	1 : 4	
Ar	$He : H_2$	$He : N_2$	$He : O_2$	$H_2 : N_2$	$O_2 : N_2$	
	2 : 1	2 : 3	4 : 1	1 : 4	1 : 4	

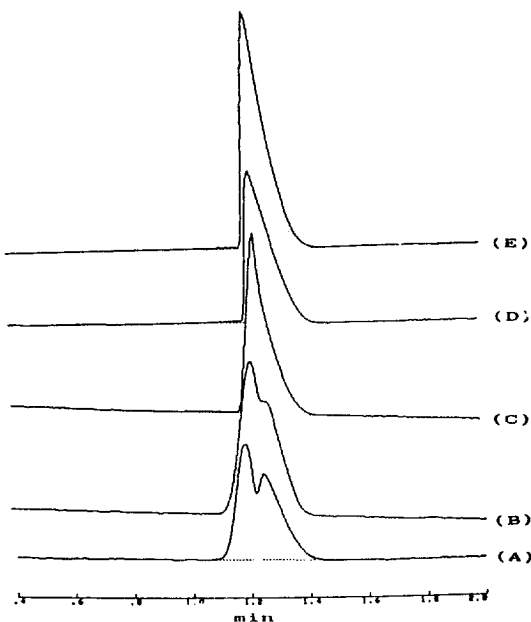


Fig. 11. Chromatogram of mixed sample which has different components from the He carrier gas, (A):  $N_2-H_2$ ; (B):  $Ar-H_2$ ; (C):  $N_2-O_2$ ; (D):  $N_2-Ar$ ; and (E):  $O_2-Ar$ .

릭스효과는 파악되었지만, 바탕가스가 아예 캐리어와는 다른 두 가지 성분으로 되어있을 때의 매트릭스효과를 파악하기 위하여 Table 5와 같이 분석하였다. 두 성분의 함량비는 각 성분의 감응도를 고려하여 적절히 결정하였다. 캐리어가스가 각각 He,  $N_2$ , Ar일 때 Table 5와 같이 두 가지 성분의 매트릭스를 혼합하였을 때 얻어진 크로마토그램은 Fig. 11-13과 같다. Fig. 11-13에서 캐리어가스가 He일 때,  $Ar-O_2$ ,  $Ar-N_2$  및  $N_2-O_2$ 의 경우는 두 성분의 피크가 거의 분리되지 않는다. 그러나  $H_2-N_2$  및  $H_2-Ar$ 일 때에는  $H_2$ 가 Ar 또는  $N_2$  보다 훨씬 빠르게 감지되므로 2개의 피크를 나타내었다. 캐리어가  $N_2$ 일 때에는  $He-H_2$ ,  $He-O_2$  및  $He-Ar$ 의 경우에 He에 의한

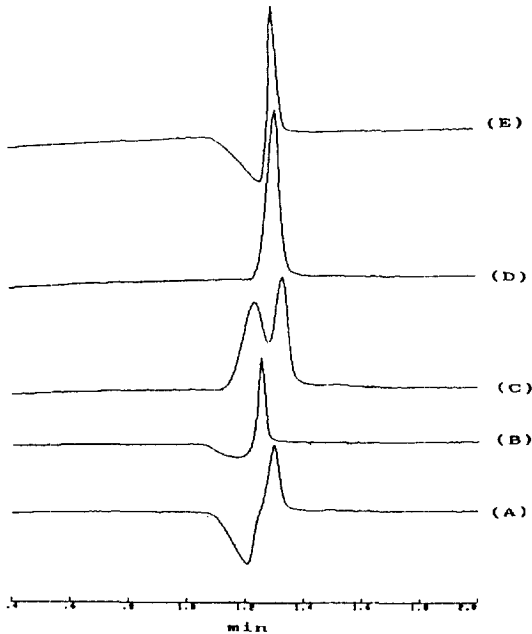


Fig. 12. Chromatogram of mixed sample which has different components from the  $N_2$  carrier gas, (A): He-Ar; (B): He- $H_2$ ; (C):  $H_2$ -Ar; (D):  $O_2$ -Ar; and (E): He- $O_2$ .

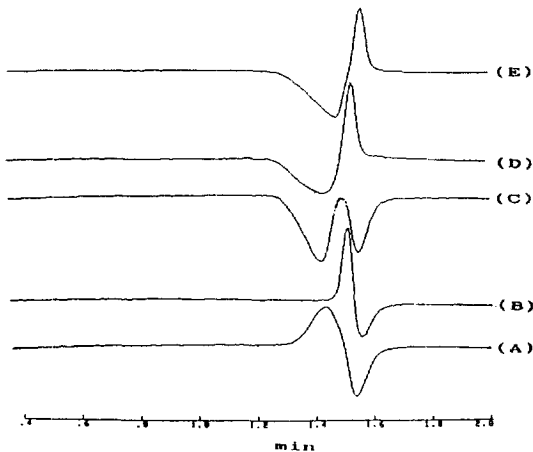


Fig. 13. Chromatogram of mixed sample which has different components from the Ar carrier gas, (A):  $N_2$ - $H_2$ ; (B):  $N_2O_2$ ; (C): He- $N_2$ ; (D): He- $H_2$ ; and (E): He- $O_2$ .

음의 피크가 나타났으며,  $H_2$ -Ar 역시 두 피크로 분리되었다. 한편  $O_2$ -Ar의 경우는 피크의 분리가 일어나지 않았다. 캐리어가 Ar일 때에는 좀 더 다양한 피크 모양을 나타내었는데, 그 이유는 Ar 캐리어의 경우 He 및  $N_2$ 가

음의 피크를 나타내기 때문이다. 따라서 He- $N_2$ 에서는 분리된 두 개의 음의 피크를 보여주었으며, He- $H_2$ , He- $O_2$ 의 경우에는 He에 의한 음의 피크를 보여주었다. 따라서 He- $H_2$ 일 때 He이  $H_2$  보다 빨리 감지됨을 알 수 있다. 또한  $H_2$ - $N_2$ ,  $O_2$ - $N_2$ 일 때에는  $N_2$ 에 의한 음의 피크가 나타났고,  $H_2$ - $N_2$ 일 때에는  $H_2$ 가,  $N_2$ - $O_2$ 일 때에는  $N_2$ 가 빨리 나오는 것을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

불꽃이온화 검출기를 이용한 기체크로마토그래피에 의한 가스분석에서 시료가스를 포함하고 있는 매트릭스가 분석의 결과에 미치는 효과를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 캐리어가스는 시료가스가 포함된 매트릭스와 같은 종류의 것을 선택하는 것이 좋다. 만일 다른 종류의 캐리어를 선택할 경우, air peak라 불리우는 매트릭스의 영향을 고려해야만 하는 것으로 나타났다.

(2) 시료가스를 포함하고 있는 바탕가스의 성분중 캐리어가스와 다른 성분이 수 % 정도만 포함되어 있어도 감지할 만한 피크를 나타내었으며, 그 피크의 크기는 그 성분의 농도에 비례하였다.

(3) 매트릭스에 의한 피크의 크기는  $O_2 > H_2 > He > Ar > N_2$ 의 순서로 나타났다.

(4) 매트릭스에 의한 피크의 머무름시간은 동일한 캐리어에 대해  $He > H_2 > N_2 > O_2 > Ar$ 의 순서였고, 동일한 시료에 대해서는 캐리어가  $H_2 > He > N_2 > Ar$ 의 순서이었다. 머무름시간은 시료의 종류에 따라서는 미소한 차이를 나타내었으나, 캐리어의 종류에 따라서 훨씬 큰 차이를 보여주었다.

(5) 탄화수소분이 나타내는 피크의 방향을 기준으로 할 경우 Ar 캐리어에 대해서는 He 및  $N_2$ 의 경우가 음의 피크를 나타내었고,  $N_2$  캐리어에 대해 He이 음의 피크를 나타내었다.

(6) 두 가지 이상이 혼합된 매트릭스에 있어서는 매트릭스의 성분과 캐리어가스의 종류에 따라 피크의 분리가 일어나기도 하고, 그렇지 않은 경우도 있었다.

#### 참고문헌

1. 原田和明: "電子工業用ガス及び薬品市場", 産業リサーチ出版, 1983.
2. 境鶴雄: "電子情報ケミカル스總合分析", シ-エムシ-, 1986.
3. McNair, H. M. and Bonelli, E. J.: "Basic Gas Chromatography", Varian Aerograph, USA, 1960.



4. Willett, J. E.: "Gas Chromatography", John Wiley & Sons, New York, 1987.
5. Parker, S. P. ed.: "Dictionary of Scientific and Technical Terms", 3rd ed., McGraw-Hill, Inc., 1984.
6. Bauer, H. H. ed.: "Instrumental Analysis", Allyn and Bacon, Inc., 1978.
7. Skoog, D. A.: "Principles of Instrumental Analysis", 3rd ed., Saunders College Publishing, New York, 1985.