

저온 농축법에 의한 극미량 성분 가스분석

이택훈, 홍소영, 정우찬, 김영락, 서정우, 한주탁, 박두선, 손무룡
대성산소(주) 초저온연구소

Analysis of Trace Impurities in The Bulk Gases by a Cold Concentration Method

Lee Taeck-Hong, Hong So Young, Jung Woo Chan, Kim Young Rak, Suh
Jung Woo, Han Ju Tack, Park Doo Seon, Son Moo Ryong
Daesung Cryogenic Research Institute, 781-1, Wonsidong, Ansan
Gyeonggi-do, 425-090, Korea
Daesung Sanso Co., Ltd.

요약. 가스분석에서의 극미량 성분분석은 반도체산업의 발달과 더불어 매우 중요하다. 이 실험에서는 가스분석에서 범용으로 사용되는 열전도도 검출기를 장착한 가스크로마토그래피와 액체질소트랩을 이용하여 헬륨과 수소중의 일산화탄소와 메탄성분을 분석하였다. 농축법으로 결정된 미지 시료의 농도를 다른 종류의 검출기와 비교분석하였다. 이 방법에 의해서 결정된 농도는 허용된 오차 범위에서 만족할 만한 결과를 보여 주었다.

ABSTRACT. Analysis of trace impurities in the bulk gas has been very important with the development of semi-conductor related industry. In the paper, we reported the analysis of the trace impurities of carbon monoxide and methane in the bulk helium and hydrogen by the GC-TCD with a cold nitrogen trap. We compared these results by the parallel analysis. All data

showed a good correspondence, showing reliable statistical error ranges.

서론

각종 가스 제품의 소비가 증가하면서 가스 소비자의 순도보증 요구가 급증하고 있다. 특히 가스 분석에서는 다양한 가스 종류만큼이나 많은 검출기가 개발되었으나 분석자가 신뢰할 만한 검출기의 확보가 어려운 것도 사실이다. 그중에서 가스 크로마토그래피에 장착되는 열전도도 검출기는 그 사용의 편리성과 상대적인 높은 신뢰도 때문에 가스분석 관련 학계 및 산업계 전반에서 사용되고 있다[1]. 그러나 열전도도 검출기의 검출능의 한계로 인한 저농도 (~수십 ppm 이하)에서의 분석적용은 불가능한 형편이다. 그러나 최근 반도체의 고집적화, 고메모리화 등으로 인한 가스 사용자의 고품질의 가스에 대한 욕구는 생산자의 엄격한 품질관리와 저농도(~수ppm 미만)에서의 신뢰도가 있는 분석기술의 확보가 필수적으로 요청되고 있다.

본 연구에서는 액체 질소 트랩을 이용하여 수소 및 헬륨가스 중 저농도의 일산화탄소 성분과 메탄 성분을 농축하여 분석하였다[2]. 이 결과를 다른 검출기를 가진 분석기를 이용하여 상호 비교실험을 실시하였다. 비교 실험시 국제기구(ISO, IEC, OIML, BIPM) 등에서 추천하는 방법에 근거하는 합성표준불확도(Combind Standard Uncertainty)를 산출하여 실험의 신뢰도를 조사하였다[3,4].

실험

농축법의 실험조건 . 운반가스의 유량변화에 따른 기기의 감도 변화 및 농축법에 의한 농도 결정시 사용한 분석기기는 Shimadzu 사 GC-14A Gas Chromatograph(GC) 에 열전도도 검출기를 장착한 것이며 실험시 사용한 Tube, Fitting, Valve 등은 Swagelok Co 의 제품을 사용하였다. 운반가스는 연구대상 물질의 바탕가스인 수소와 헬륨(99.9999% 이상) 을 사용하였으며 초고순도 운반가스를 공급하기 위하여 수분제거용 트랩과 정제기(Saes Getters Co., GC50)을 사용하였다. 헬륨과 수소중의 메탄성분과 일산화탄소 성분을 분석하기 위하여 사용된 농축 Column은 Sampling loop에 설치되었으며 내경은 1/8인치 이며 길이는 50cm이다. 내부는 효과적인 농축을 위하여 활성탄으로 충진을 하였다. 농축된 양을 일정하게하기 위하여 적산식 유량계 (Sinagawa., W-NK-1A)를 사용하였다. 실험에 사용된 질량흐름조절기 (Mass Flow Controller) 는 Sierra 사의 제품을 사용하였으며 사용시 비누방울 유량계로 교정을 하였다. 사용된 표준가스는 당사에서 증량법으로 제조되었다. 분리 Column은 Molecular Sieve 5A 60/80 mesh 내경 3mm 길이 2m를 사용하였다. 검출기의 온도는 본 실험중 150 °C를

유지하였다. 필라멘트에 적용된 전류는 100mA로 고정하였다.

농축법에 의한 농도 결정. 농축 Column을 시료가스로 충분히 흘려준다음 농축 Column을 액체 질소 트랩에 담구어 놓고 이 상태에서 운반가스를 흘린다. 농축 Column을 물증탕 (온도 약 70 °C)에서 증기화 시킨후 Base line을 확인한 후 농축 Column을 액체질소 트랩에 담군 상태에서 표준가스를 농축시키며 사용된 가스량을 적산식 유량계로 측정한다. 목적한 만큼의 양을 농축한후 농축 Column을 70 °C 물증탕에 담구어 증기화 시켜 농축량에 따른 분석하고자 하는 성분의 피크의 면적을 구한다. 이 실험으로부터 농축량의 변화에 따른 피크면적량을 구하여 검정선을 얻는다. 시료가스의 농도를 결정하기 위하여 위의 과정을 되풀이하여 구한 시료가스의 농축량의 변화에 따른 면적들의 기울기를 결정한다음 검정선의 기울기와 시료의 기울기와의 비교로 미지시료의 농도를 결정한다.

다른 기기에 의한 비교 시험. 농축법으로 결정된 헬륨과 수소중의 메탄성분과 일산화탄소의 양을 비교분석하기 위하여 각각 GC-FID와 RGA-5 Process Gas Analyzer (Trace Analytical, RGA5 SS-012)를 사용하였다. 메탄성분을 분석하기 위하여 사용된 GC-FID의 검출기온도는 150 °C를 유지하였으며 Column은 활성 알루미늄 80/100 mesh 2m를 사용하였으며 실험중 온도는 40 °C를 유지하였다. 일산화탄소 분석을 위하여 사용한 RGA-5 Process Gas Analyzer의 Column은 분자체 13X 60/80 mesh, 80inch 및 Unibeads 60/80 mesh 77inch을 연결하여 사용하였고 Column 온도는 105 °C 검출기의 온도는 265 °C를 유지하였다. 농도를 결정하기 위하여 사용된 Sampling Loop의 크기는 1ml 였으며 농도는 표준가스를 사용하여 구한 목적성분의 피크면적과 시료가스의 면적비교로 결정하였다.

실험의 합성 표준 불확도. 국제측정관련기구 (ISO, IEC, OIML, BIPM) 에 의하여 제안된 합성표준 불확도는 국제적으로 널리 활용될 전망이어서 본 연구에서는 그에 따라 본실험에서 내포되는 합성표준불확도를 추정하였다. 측정 불확도는 A형의 표준불확도와 B형의 표준불확도로 나누었으며 본 실험에서는 A형의 표준 불확도의 요소로 반복해서 측정되는 피크의 면적의 표준 편차를 일련의 실험에서 구한 평균 값에 대한 백분을 중 최대값을 선택하였다 이 값은 1.13%가 되며 이를 측정횟수로 나누면 A형의 표준불확도 값이 된다. B형의 표준 불확도의 요소로는 통계적 수단이외의 다른 방법으로 평가되는 불확도를 나타내는 것으로 본 실험에서는 사용된 표준가스의 오차요소 (~10%, 이 실험에서 사용된 표준가스 공급자인 Air Liquid 사 성적서 상에 나타난 오차), 시험자 비교 실험

에서 발견된 오차요소 (~5%, 본 연구소에서 실시한 시험자 간의 비교 시험에서 나타난 분석평균치의 편차중 최대값을 선택하였음), 분석기기 간 비교 시험 및 기기감도 변화에 의한 오차요소 (~3%, 동일 시료를 다른 분석기에 적용 분석하였을 경우 나타난 값의 최대값), 등으로 나누었으며 각 오차요소는 상호 독립적이라 가정한다. B형의 표준 불확도는 각각의 요소에 제곱을 취한 다음 3으로 나누어서 양의 제곱근을 구하여 결정된다. 합성표준 불확도는 A형의 표준 불확도, B형의 표준 불확도를 각각 제곱하여 양의 제곱근을 취하여 결정된다.

결과 및 고찰

Fig 1. 는 운반가스의 양을 각각 20 SCCM 과 50 SCCM 에 고정시켜 농축량을 변화 시키면서 표준가스와 미지 시료를 농축하였다. 이 실험의 표준가스와 미지시료의 기울기 (Δ 면적/ Δ 농축량) 의 비로 결정된 분석치를 Table 1. 에 나타내었다. Table 1. 에는 비교시험 즉 GC-FID 와 RGA5 Process Gas Analyzer를 사용하여 결정된 미지시료의 농도도 표시하였다. 이 실험의 오차요소를 고려해서 구한 합성표준 불확도는 분석치의 최대 $\pm 6.7\%$ 이내로 평가되었다. 농축 실험에서도 각각의 농축량이 일정할 경우 위의 방법과 동일하게 그농도를 결정할수있으며 혹은 농축량과 면적의 기울기를 표준가스의 그것과 비교하여 바로 결정할 수도 있다.

Table 1 Analytical data for this study.

	GC-TCD (concentration Method)	GC-FID	RGA
CH ₄ / Bal He	5.21 ppm	5.05 ppm	
CO / Bal He	3.73 ppm		3.71 ppm
CH ₄ / Bal H ₂	5.34 ppm	5.39 ppm	
CO / Bal H ₂	4.96 ppm		5.14 ppm

Fig 1.에서 보여진 것 처럼 기울기의 비로써 결정된 분석치의 통계적 오차가 농축량을 고정하여 표준가스와의 비교로 결정된 농도 보다도 오차가 줄어든 것을 볼수가 있다. 즉 농축량이 1 / 미만일 경우에는 상당한 정도의 상이한 분석치가 나타나나 모든 경우에 기울기로써 결정된 값이 각각의 농축량을 고정하여 결정된 표준가스와의 비교로 결정된 미지시료의 분석치의 가운데를 지나는 것으로 보아 통계적인 오차가 줄어들음을 보여주고 있다.

결론

본 연구에서는 헬륨과 수소중에 존재하는 저농도의 메탄과 일산화탄소 성분 분석을 액체 질소 트랩을 이용하여 농축시켜 GC-TCD로 분석하였다. 이 분석 결과치를 다른 분석기와의 비교 시험과 이 비교시험에 내재된 오차범위를 국제적으로 공인된 방법으로 본 연구소에서 주의깊게 평가한 결과 농축법에 의하여 결정된 분석치값이 비교분석실험의 오차범위내에 존재하는 것으로 보아 이 농축법이 가스분석의 한 방법으로서 적용가능하다.

인용문헌

1. Strobel, H. A. and Heineman, W. R.: "Chemical Instrumentation", 3rd ed., Wiley-Interscience, New York, NY(1989).
2. KS, M1131-1994
3. 공업진흥청: "측정불확도 평가 및 표시에 관한 기술 기준 개발연구", (1994).
4. 한국표준과학연구원: "불확도 표현과 교정성적서 작성", KRISS-96-082-ET.

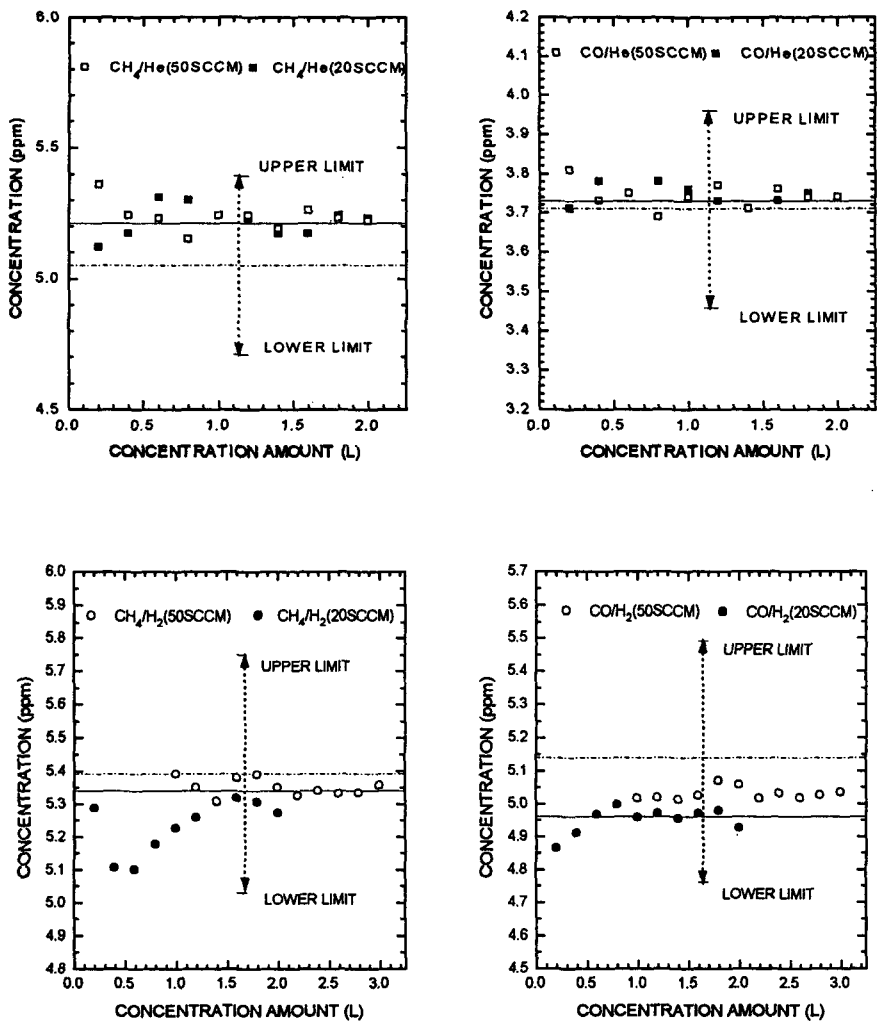


Fig 1. Data for the cold concentration method (represented by the symbol) and parallel analysis data with error bar of combined standard uncertainty.