

비활성 알루미나 고정상을 이용한 수소동위원소의 크로마토그래피 분리

김 광 략 · 이 성 호 · 강 희 석 · 정 흥 석 · 성 기 응

한국원자력연구소

(1997년 10월 2일 접수, 1997년 12월 8일 채택)

Chromatographic Separation of Hydrogen Isotopes by Deactivated Alumina Stationary Phase

Kwang Rag Kim, Sung Ho Lee, Hee Suk Kang, Hongsuk Chung, and Ki Woung Sung

Korea Atomic Energy Research Institute, Taejon 305-353 Korea

(Received October 2, 1997, Accepted December 8, 1997)

요 약 : 삼중수소를 함유하는 수소동위원소 시설의 운용이나 취급 또는 핵융합소재의 관리기술분야에서는 기체크로마토그래피 분리법이 중요한 분석 및 농축기술중의 하나로 활용되고 있다. 수소, 중수소 및 삼중수소의 수소동위원소 혼합기체시료를 상용 기체크로마토그래피를 사용하여 분리하였다. 기체시료는 특별히 제작된 진공-시료주입장치를 통해 액체질소온도의 분위기로 유지된 분리컬럼을 통과하는 비활성 캐리어 기체의 흐름에 주입하였다. 10% 함량의 염화망간으로 부분-비활성화한 산화알루미나 고정상에서 수소동위원소들이 완전히 분리됨을 확인할 수 있었다. 그리고 이성질체피크의 억제와 분리·용리시간이 단축되어 실제 수소동위원소의 분리 및 농축기술에 유용하게 적용할 수 있는 비교적 우수한 분리조건을 얻었다.

Abstract : In fields of operating or handling a hydrogen isotope facility, and of the technology for nuclear fusion source management, gas chromatography has been used as one of the practical techniques for separation and enrichment of hydrogen isotopic gases including tritium. Chromatographic separation experiments of the hydrogen isotope mixture (hydrogen, deuterium and tritium) were carried out by use of a commercially available gas chromatograph. An aliquot of gas sample was injected by a specially designed vacuum sampler into the stream of inert carrier gas which went through the separation column under liquid nitrogen temperature. The complete separation of hydrogen isotopic molecules was observed with an alumina adsorbent partially deactivated by coating with 10% manganese chloride. In addition, fairly good separation conditions were obtained without any appearance of nuclear spin isomers with shorter retention time, which would be available for the practical applications of the hydrogen isotope separation and enrichment.

1. 서 론

기체크로마토그래피법(gas chromatography)을 이용한 수소 동위원소 분리 및 분석기술분야에서는, 1959년 Gant와 Yang [1] 그리고 Carter와 Moore[2, 3] 등이 protium(경수소), deuterium(중수소) 및 tritium(삼중수소) 혼합기체로부터 이들이 각각 분리된 크로마토그램을 얻은 이래, 몇몇 연구자들은 분리 효율의 개선과 분리용리시간(retention time)의 단축을 위해 고정상(stationary phase)의 개발과 분석조건의 최적화에 대한 연구를 수행하여 왔다[4, 5, 6, 7]. 수소동위원소 및 이들 이성질체들에 대한 다양한 분리 및 분석기술분야 중에서도, 기체크로마토그래피법에 의한 고정상에서의 수소동위원소 분리기술들은 수소동위원소 취급시설에서 수소동위원소나 이성질체의 정

량분석 이외에 핵융합소재로 활용하기 위한 농축법으로도 응용되어오고 있다[8, 9, 10]. Gant와 Yang[1]은 tritium을 약 1 atom% 함유하는 기체혼합물중 hydrogen, tritium hydride 등을 -161°C 의 helium 캐리어 조건하에서 molecular-sieve 고정상을 사용하여 분리능을 조사하였고, Smith와 Carter[3]는 tritium이 10^{-4} 물분율로 존재하는 미량의 tritium함유 기체혼합물을 -196°C 의 helium 및 hydrogen 캐리어 조건하에서 크로마토그래피 분리를 시도하여 분리능을 향상시켰다.

수소동위원소 분리용 기체크로마토그래피에 사용된 초기의 고정상 충전물로서 Moore와 Ward[2]는 ferric chloride 용액을 alumina의 세공에 적당하게 침투시켜서 분리용 고정상으로 사용하였다. Genty와 Schott[5]는 고정층 column의 부분적인 비활성화(deactivation)를 위하여 CO_2 로 고정상을 처리하였다. 이

러한 고정층의 비활성화는 분리의 질적 정도를 높이는 수단으로서 중요한 단계인 것으로 알려져 있다. 만약 고정층의 분리 효율을 지니는 고정상이 필요할 경우에는, 우선적으로 alumina 고정상의 완전한 활성화가 선행되는 동시에 미세세공 활성표면에서의 carbon 등에 의한 부분적인 비활성화가 요구됨을 지적하였다. 이를 위하여, Saeki 등[8]은 CO₂가 column에서 포화되는 정도를 알기 위하여 column을 처리할 때 유출기체를 BaCl₂ 용액에 bubbling시켜 BaCO₃ 침전형성의 유무를 분석하여 확인을 하였다. 한 동안 ferric hydroxide로 코팅된 alumina는 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 (MnCl₂)로 코팅된 alumina를 개발하여 JAERI (일본원자력연구소)에서 핵융합소재인 삼중수소의 농축법[8-10]으로 활용하여 오고 있다. 이 고정상에서는 manganese chloride상에서의 수소동위원소 이성질체인 ortho 및 para의 nuclear spin간 커다란 상호변환속도의 특성 때문에 이성질체의 분리를 억제시킬 수 있기 때문이라고 보고한 바 있다[7].

본 연구에서는 수소동위원소 이성질체 분리를 억제하고 분리용리 시간을 단축하기 위하여, MnCl₂로 코팅된 alumina 고정상을 액체질소온도 분위기(-196°C)로 유지하고 기체크로마토그래프에서 열전도도 검출기부(thermal conductivity detector, TCD)에 의한 수소동위원소의 분리용리실험을 수행하였다. 보다 정밀한 크로마토그램을 얻기 위해 기체크로마토그래프 분석장치의 일부를 수정하여 설치하였고, 기지의 용적과 분압을 가진 기체시료를 분리 column으로 주입할 수 있는 진공-시료주입장치를 제작하여 기본적 분리실험을 수행하므로써 최적의 분리조건을 얻고, 수소동위원소 분리에 대한 기초기술을 확보하고자 하였다.

2. 실험

본 기체크로마토그래피는 열전도도 검출기를 이용하여 흡착 후에 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 필요하며, 분석의 정밀도를 위하여 진공설비가 필요하다. 이 진공시료주입장치는 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 캐리어 기체속에 불순물(특히 수소성분)을 산화제거하기 위하여 -196°C 분위기의 molecular-sieve column trap을 기체크로마토그래프의 압력조절기 전단에 부착하여 불순물(산화물, 수분 등)을 제거하였다. Fig. 1은 Shimadzu GC 9A 기체크로마토그래프 열전도도 검출기부(thermal conductivity detector,

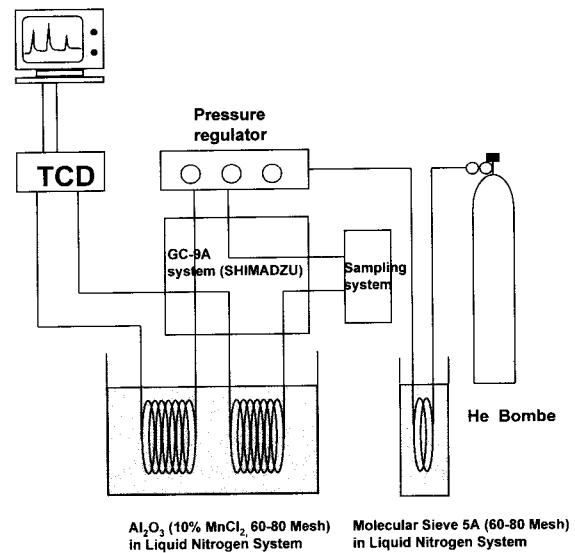


Fig. 1. Schematic diagram of hydrogen isotopes analysis.

TCD) 및 액체질소온도 분위기(-196°C)의 고정상으로부터 크로마토그램을 얻기 위해 일부 수정하여 설치한 분석장치의 계통도이다.

컬럼 준비순서는 아세톤으로 빈 column을 세척하고 helium 기체를 흘려 보내면서 아세톤을 증발시켜 없앤 후, 분리 column(내경: 3 mm, 길이: 3 m)과 기준 column(내경: 3 mm, 길이: 3 m)에 각각 고정상 충전물로서 activated alumina에 약 10%의 manganese chloride(MnCl₂)가 입혀진 충전물 분말(60-80 Mesh)을 채웠다. 캐리어 기체의 불순물을 제거하기 위한 정화 column은 molecular sieve 5A(60-80 mesh)를 내경 5 mm, 길이 1 m의 column에 충전시켜 사용하였다. 모든 충전물들을 활성화(activation)하기 위하여 약 150°C 분위기에서 24시간 동안 helium 캐리어기체를 통과시키면서 불순물들을 탈착시켜 날려보냈다. 기체크로마토그래피 분석조건으로 적용된 TCD의 전류와 온도를 80-150 mA 및 100°C로, 그리고 oven의 온도는 본 조건과는 무관하므로 약 40°C로 각각 설정하였다. helium 캐리어 기체의 유량은 본 column과 기준 column에 50 ml/min.의 유량으로 흘려보내고 캐리어기체 유량은 50-100 ml/min 범위 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 측정된 동위원소 순도는 Table 1과 같다.

Fig. 2는 진공-시료주입장치를 보여주고 있으며, 설계목적은 수소동위원소의 저농도 정량분석을 목적으로 하는 검량선 마련과 동시에, 수소동위원소 또는 helium 동위원소에 대한 분석 등 다목적으로 활용할 수 있도록 하였다. 진공도는 주 진공라인(manifold)이 항상 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 sampler

Table 1. Analysis of Deuterium Gas

Chemical purity	99.998 %	
Gas	Ar/O ₂	< 3 ppm
chromatographic analysis	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 %

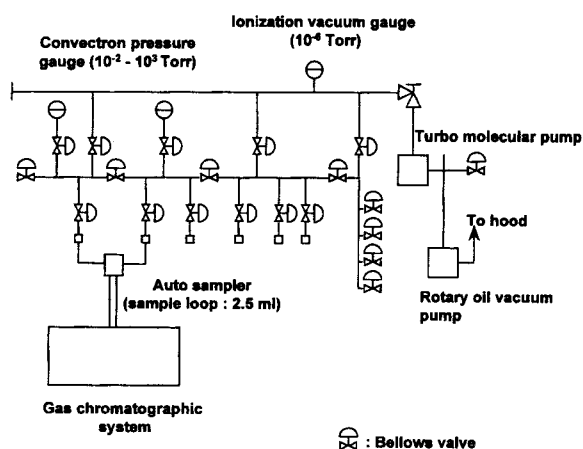
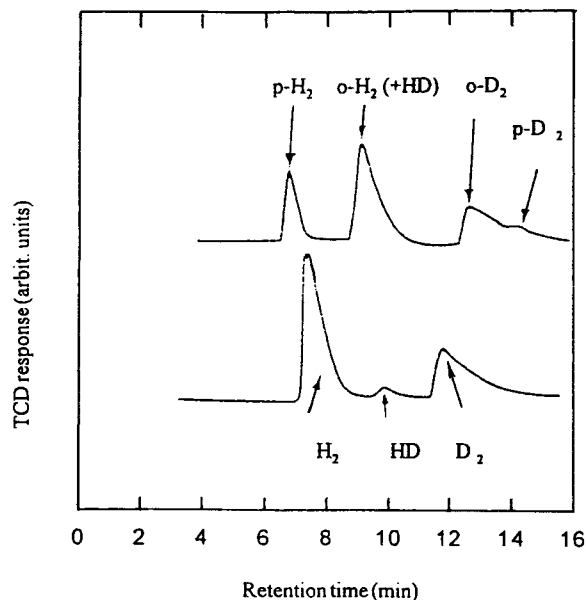


Fig. 2. Schematic diagram of sampling systems for hydrogen isotopes analysis.

를 이용하였다. Helium 캐리어 가스는 charge 모드에서는 sample loop를 통과하지 않고 바로 column으로 들어가며 그동안 sample loop의 valve를 열어 적당한 압력을 가진 시료를 sample loop에 차게 한다. Discharge 모드에서는 sample loop에 찬 시료를 캐리어 기체에 주입하여 column으로 들어가게 한다. 기체의 분압을 가진 순수 또는 혼합성분의 수소동위원소 시료기체는 기체크로마토그래피의 분리 column으로 plug flow 형태의 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 aluminium block valve를 두고 씨리드로 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

3.1. 고정상에서의 수소동위원소 이성질체분리 현상과 분리능 표면처리가 안된 비활성 alumina column에서는 -196°C의

Fig. 3. Gas chromatograms of H₂/D₂ mixed gas observed with activated alumina adsorbent (the upper part) and with partially deactivated alumina adsorbent coated by MnCl₂ (the lower part).

helium 캐리어 분위기에서 hydrogen과 deuterium의 nuclear spin이 다른 이성질체들에 대해 완전한 분리된 피크를 얻을 수 있고, 활성 alumina column에서는 -196°C에서 hydrogen과 deuterium의 분리효율이 우수한 반면 ortho-hydrogen(o-H₂)과 hydrogen deuteride(HD)가 분리되지 않고 피크가 중첩되는 것은 이 조건에서의 분리계수가 거의 1인 것으로 알려져 있다. Fig. 3은 활성 alumina 고정상에서 나타났던 분리된 이성질체가 MnCl₂로 부분적으로 비활성화된 alumina상에서는 분리가 억제된 것을 보여주고 있다. Hydrogen 피크는 hydrogen deuteride와 deuterium 피크들과 비교해 볼 때 유효하고 명료하게 얻을 수 있다. 그러나, 이는 column내 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 deuteride에 영향을 끼치지 않게 되어 hydrogen과 hydrogen deuteride 그리고 deuterium이 분리된 개별피크를 얻을 수가 있다. Ferric oxide로 코팅된 alumina column에 helium 캐리어 기체를 쓰면 우수한 분리특성을 보여주는 것이 알려져 있으며 이것은 피크후미의 지연특성을 없애 주고 alumina상의 미량의 이산화탄소를 흡착하므로 본질적으로 대칭형의 분리피크를 얻을 수 있기 때문이다. 거대분자 화학종은 피크 후미를 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. 이러

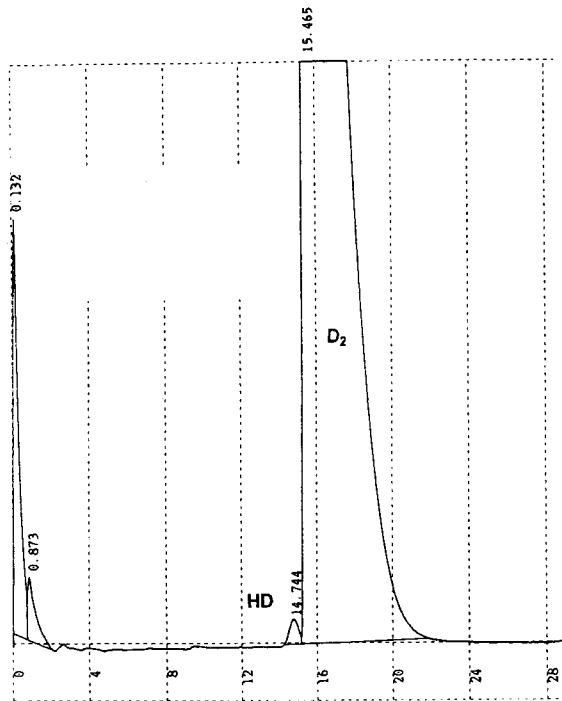


Fig. 4. Gas chromatogram of D_2 gas ($H/H+D = 0.1\%$) observed with $MnCl_2$ coated alumina adsorbent (Column temperature: $-196^\circ C$, TCD current: 150 mA, TCD temperature: $100^\circ C$, Carrier gas flow rate: 50 ml/min).

한 이유는 피크선단은 이동이 느린 반면 피크후단은 가속이 되기 때문이다. 크로마토그램 피크들중 분리생성된 순수한 hydrogen의 피크는 ortho- 그리고 para-hydrogen의 분리가 이루어지지 않았음을 의미한다.

3.2. 고순도 중수소(D_2) 시료기체 내의 HD분석

Fig. 4는 150mA의 TCD조건과 50ml/min의 캐리어 유량조건에서 hydrogen(H)의 atom% ($H/H+D\%$)가 0.1%로 질량분광분석기에 의해, 그 조성이 보충된 deuterium gas의 기체크로마토그램을 보여주고 있다. 이때 중수소 시료주입은 500 Torr. 분압을 가진 3.5 ml 양을 helium 캐리어 기체에 주입한 바, 약 14.7 분대에서 미량의 HD피크와 15.5분대에서 대부분의 D_2 피크를 보여주고 있다. 크로마토그램상에서 면적으로 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 중수소 기체 시료는 isotopic impurity형태가 HD로 존재함을 알 수 있고 H_2 의 피크는 존재하지 않았다. 이러한 hydrogen deuteride 불순물의 근원은 deuterium gas제조사 출발원료인 고순도 중수(D_2O)중에 함유된 미량의 HDO성분임을 추측할 수 있다. 참고로 $H_2O+D_2O = 2HDO$ 의 액상반응의 평형상수는 $25^\circ C$ 에서 3.96인 것으로 알려져 있다[11].

3.3. 수소(H_2) 및 중수소(D_2) 혼합기체시료의 분리특성

Fig. 5는 150mA의 TCD조건과 50 ml/min의 캐리어 유량조

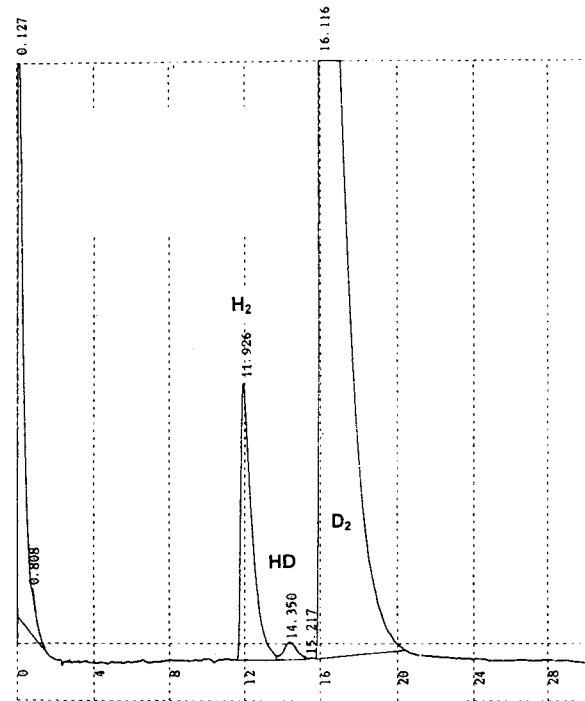


Fig. 5. Gas chromatogram of H_2/D_2 mixed gas injected under the H_2/D_2 partial pressure (Torr.) ratio of 50:500 observed with $MnCl_2$ coated alumina adsorbent (TCD conditions are the same as Fig. 4).

건에서 50 Torr.의 H_2 및 500 Torr.의 D_2 등의 분압을 가진 혼합시료기체 3.5 ml을 helium 캐리어기체에 주입을 하여 얻은 크로마토그램을 보여주고 있다. 약 12분대의 미량 H_2 피크, 14.4 분대의 HD피크 및 16.1분대의 D_2 등 잘 분리된 피크들을 명료하게 보여주고 있다. 여기서 얻은 H_2 , HD 및 D_2 피크들의 면적비는 9.2:0.62:79.93으로서 혼합기체시료의 분압비와 유사한 값을 얻었다. Fig. 6은 150 mA의 TCD조건과 50 ml/min의 캐리어 유량조건에서 5 Torr.의 H_2 및 500 Torr.의 D_2 등의 분압을 가진 혼합기체시료 3.5 ml을 helium 캐리어기체에 주입을 하여 얻은 크로마토그램이다. 마찬가지로 혼합시료기체의 분압비와 유사한 값을 얻을 수 있었다. Fig. 7은 동일조건에서 115 Torr.의 H_2 및 645 Torr.의 D_2 등의 분압을 가진 혼합시료기체 3.5 ml을 helium 캐리어기체에 주입을 하여 얻은 크로마토그램이다. 여기에서 HD피크는 H_2 피크의 꼬리와 D_2 피크 선단에 의해 중첩되어 있는 상태인데 다시 Fig. 8은 각 시료들의 분압을 줄이므로써 묻혀있는 HD피크가 나타남을 알 수 있다.

다음은 기체크로마토그래피의 조건에 의한 분리특성을 살펴보기 위하여 TCD 조건과 캐리어 유량조건을 변화시켜 크로마토그램을 살펴보았다. Fig. 9는 150 mA의 TCD 조건과 100 ml/min의 높은 캐리어 유량조건에서 100 Torr.의 H_2 및 400 Torr.의 D_2 등의 분압을 가진 혼합시료기체 3.5 ml을 helium 캐리어 기체로 주입을 하여 얻은 크로마토그램이다. 약 5.4분대의 미량 H_2 피크, 6.4분대의 HD피크와 7.5분대의 D_2 등 단축된 용리시간을 보여주며 여전히 명료한 분리피크들을 보여주고 있으나 정확도가 떨어짐을 알 수 있다. 분석에 소요되는 분

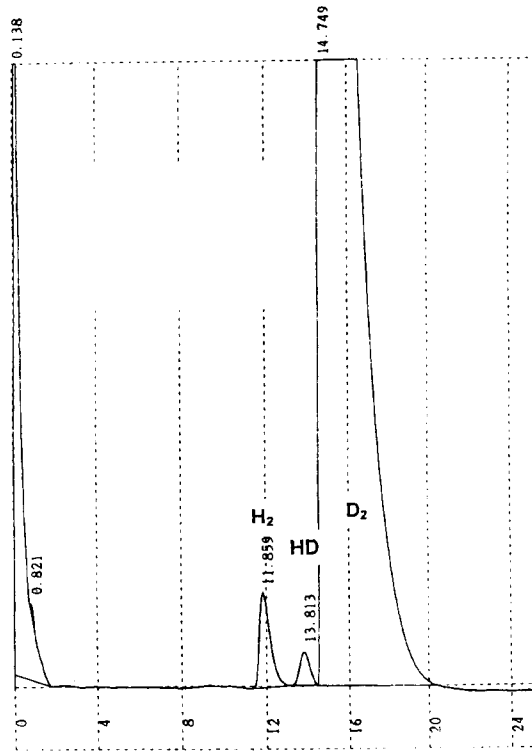


Fig. 6. Gas chromatogram of H_2/D_2 mixed gas injected under the H_2/D_2 partial pressure (Torr.) ratio of 5 : 500 observed with $MnCl_2$ coated alumina adsorbent(TCD conditions are the same as Fig. 4).

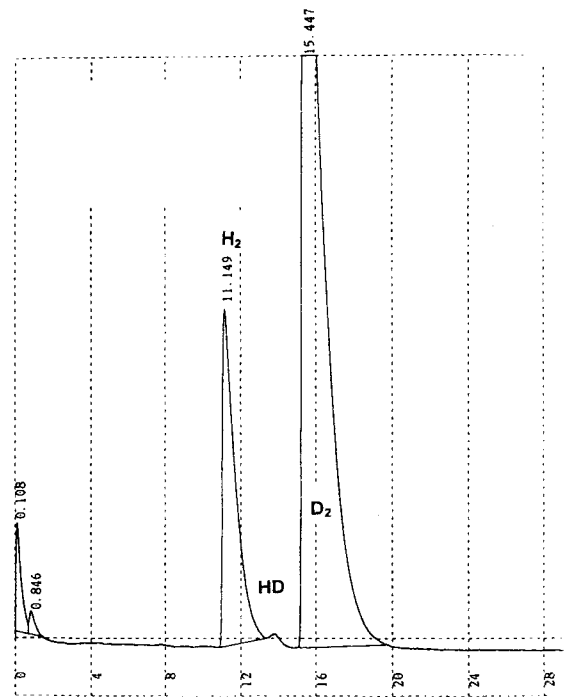


Fig. 8. Gas chromatogram of H_2/D_2 mixed gas injected under the H_2/D_2 partial pressure (Torr.) ratio of 115 : 645 (lower pressures) observed with $MnCl_2$ coated alumina adsorbent(TCD conditions are the same as Fig. 4).

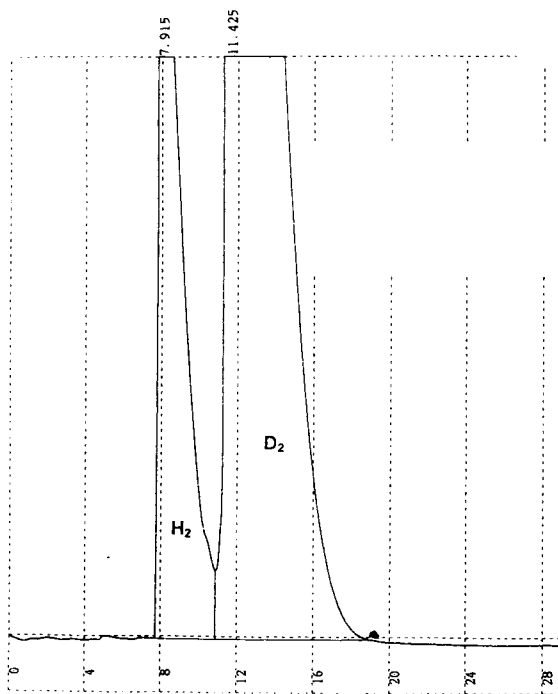


Fig. 7. Gas chromatogram of H_2/D_2 mixed gas injected under the H_2/D_2 partial pressure (Torr.) ratio of 115 : 645 observed with $MnCl_2$ coated alumina adsorbent(TCD conditions are the same as Fig. 4).

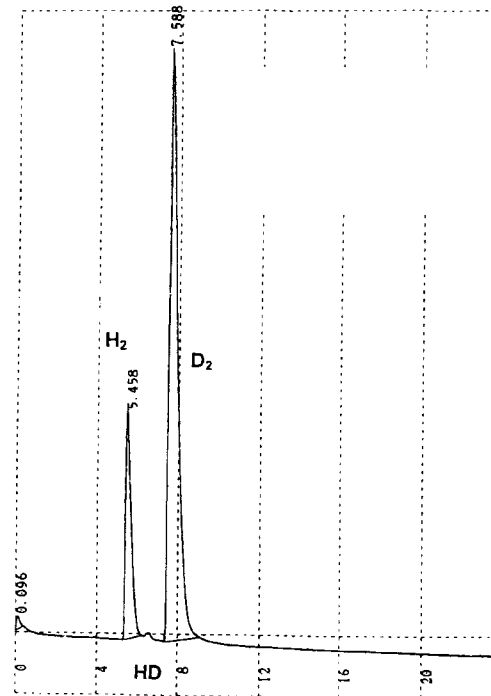


Fig. 9. Gas chromatogram of H_2/D_2 mixed gas injected under the H_2/D_2 partial pressure (Torr.) ratio of 100 : 400 observed with $MnCl_2$ coated alumina adsorbent (Column temperature : $-196^\circ C$, TCD current : 150 mA, TCD temperature : $100^\circ C$, Carrier gas flow rate : 100 ml/min).

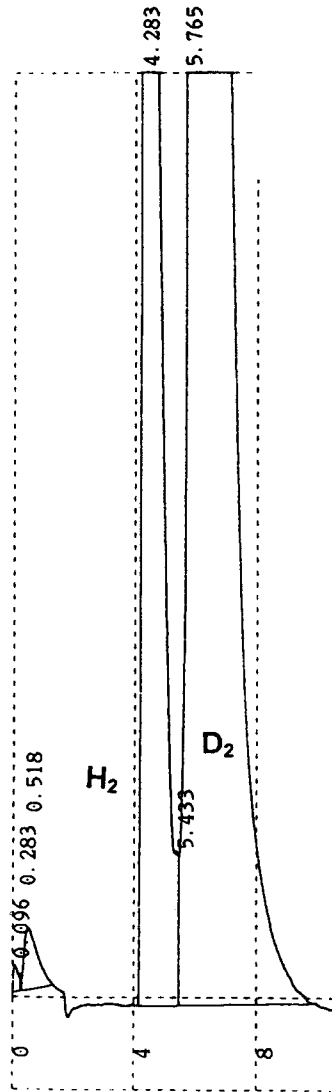


Fig. 10. Gas chromatogram of H₂/D₂ mixed gas injected under the H₂/D₂ partial pressure (Torr.) ratio of 100 : 400 (higher pressures) observed with MnCl₂ coated alumina adsorbent (TCD conditions are the same as Fig. 9).

리용리시간은 캐리어 기체의 유량을 증가시킴으로 단축시킬 수가 있으나 이러한 유량을 유지시키기 위해서는 분리 column의 압력강하가 증가하게 된다. Fig. 10은 같은 조건에서 각 시료의 분압을 다소 높게하여 주입한 바 H₂와 D₂피크의 중첩이 더욱 두드러졌다. Fig. 11과 Fig. 12는 각각 같은 유량조건에서 150 mA의 TCD조건과 130 mA의 TCD조건의 크로마토그램을 나타낸 것인데, 높은 전류조건에서 전위차 출력의 세기가 증가함을 보였다. 이것은 비교적 낮은 100°C의 TCD 온도조건에서는 높은 전류조건이 유리한 TCD출력을 내기 때문이다.

3.4. 수소(H₂) 및 중수소(D₂) 혼합기체시료의 동위원소 정량분석
Ortho- 및 para-hydrogen의 분리가 완전히 배제된다면 순수

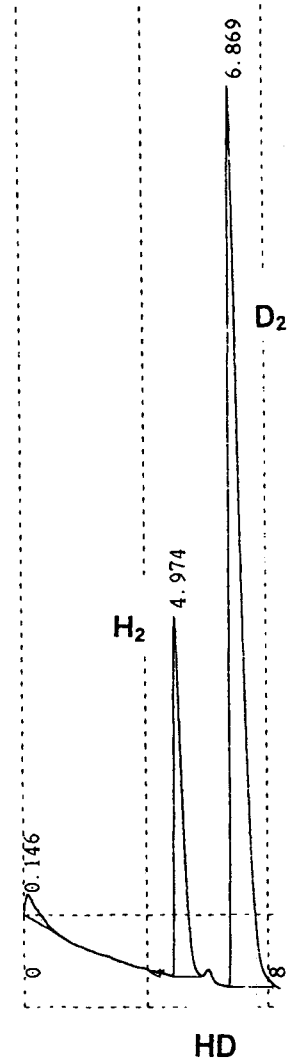


Fig. 11. Gas chromatogram of H₂/D₂ mixed gas injected under the H₂/D₂ partial pressure (Torr.) ratio of 100 : 400 observed with MnCl₂ coated alumina adsorbent(TCD conditions are the same as Fig. 9).

한 hydrogen과 deuterium의 혼합물은 오직 두개의 분리된 피크만 생성이 되며 시료가 초저온 column을 통과하면서 hydrogen-deuterium 동위원소 교환반응의 가능성이 배제될 것이다. 그러나 수백도의 높은 온도조건 column의 내부벽면 재질이 스텐레스스틸일 경우 이것이 촉매로 작용하여 활성화 에너지를 얻어 동위원소 교환반응(H₂+D₂→2HD)이 일어날 가능성이 있다. Hydrogen과 deuterium의 혼합물은 약 700°C에서 동위원소 교환반응의 평형상수가 약 3.895로 알려져 있다. 그러나 -173°C에서는 평형상수가 약 2.26정도를 나타내지만 반응에 필요한 활성화에너지를 가지지 못하기 때문에 hydrogen deuteride의 생성수율이 극히 미미하다. 그러나 본 실험에서는 고순도 deuterium 시료속의 HD형태의 동위원소 보증순도 이외에 별다른 HD성분의 증가는 관찰할 수가 없었다. 이러한 분리효과는 hydrogen과 deuterium의 평형혼합물을 가지거나 ortho-hydrogen과 para-hydrogen의 비율에 관한 체계가 없어도 수소동위원소의 미지시료를 정량하는데 쉽게 이용이 된다. 이렇

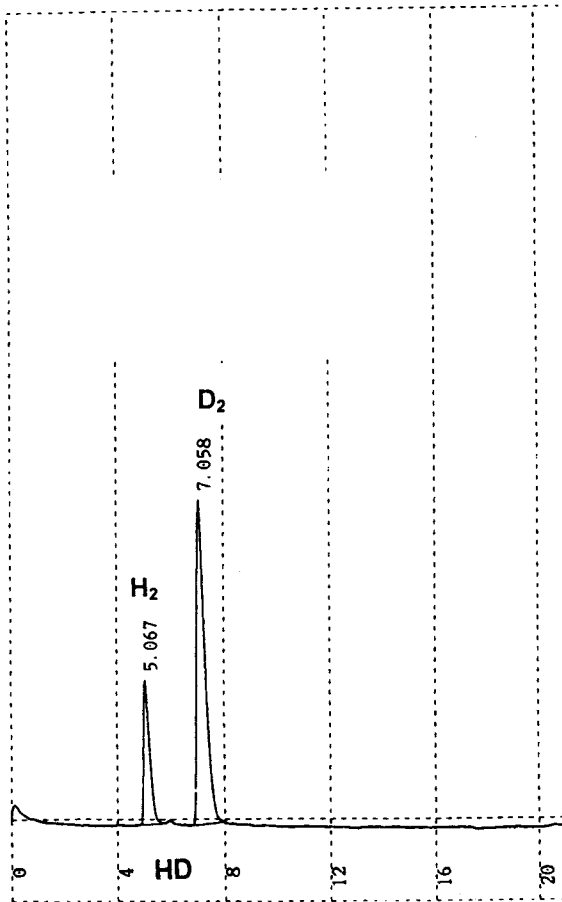


Fig. 12. Gas chromatogram of H_2/D_2 mixed gas injected under the H_2/D_2 partial pressure (Torr.) ratio of 100 : 400 observed with $MnCl_2$ coated alumina adsorbent (Column temperature : $-196^\circ C$, TCD current : 130 mA, TCD temperature : $100^\circ C$, Carrier gas flow rate : 100 ml/min).

게 분리된 hydrogen, hydrogen deuteride 및 deuterium에 대한 피크들로부터 정량분석을 위한 표준곡선을 얻을 수가 있다. 여러 가지 압력을 변화시킬 수 있는 일정한 부피를 가진 순수한 hydrogen과 deuterium의 시료가 분리column을 통과하면 시료의 압력은 분리된 hydrogen과 deuterium 각 피크의 넓이함수에 의하여 기본 검정곡선식을 마련할 수가 있으며 반대로 기지의 압력을 가진 같은 부피의 hydrogen, hydrogen deuteride 및 deuterium들의 혼합시료는 분리column을 통과시켜 그들의 분리된 피크의 면적들로부터 검정곡선식을 근거로 하여 hydrogen과 deuterium 압력정량이 가능하다. 이들중 화학평형반응 생성물인 hydrogen deuteride는 전압력으로부터 hydrogen과 deuterium의 분압들을 뺀 나머지가 hydrogen deuteride의 분압으로 추산할 수 있다.

Table 2는 sample loop의 H_2 분압이 100, 80, 60, 40 Torr. 그리고 D_2 의 분압이 400, 320, 240, 160 Torr.에 해당하는 시료를 주입했을 때 크로마토그램들에서 피크면적과 이들의 용적과의 관계를 보여주고 있다. 이때 주입된 시료의 sample loop 용적에 대한 부피분율은

Table 2. Calculation of Volume Fraction and Volume from Partial Pressure in the Sample Loop

Hydrogen isotopic gas	Partial pressure (Torr.)	Peak area ($\mu V \cdot \text{min}$)	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

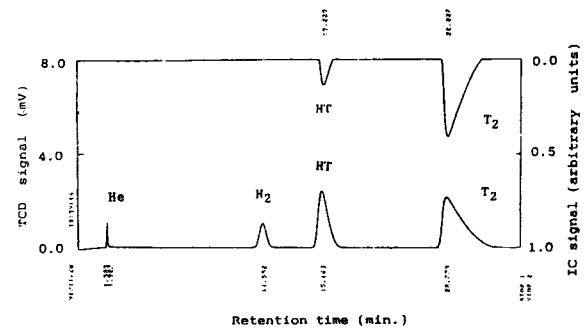


Fig. 13. Radio gas chromatogram of tritium gas and decay product observed with $MnCl_2$ coated alumina adsorbent (Column temperature : $-196^\circ C$, TCD current : 80 mA, TCD temperature : $100^\circ C$, Carrier gas flow rate : 50 ml/min).

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

로 나타낼 수 있고, 분석하려는 시료의 주입된 용적은 다음식으로 계산이 가능하다.

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

이 식들로부터 주입된 시료의 sample loop 용적에 대한 부피분율과 실제용적을 계산할 수 있다. TCD 피크의 면적($\mu V \cdot \text{min}$)과 sample loop에 주입된 각각의 수소동위원소 시료의 용적(ml)으로 검량선을 마련할 수가 있다.

3.5. 삼중수소의 수소화합물(HT , T_2) 및 헬륨(He)의 혼합시료 분리

리튬산화물을 중성자로 조사한 다음 여기서 생성된 삼중수소를 고온·진공에서 추출시켜 얻은 삼중수소 시료의 크로마토그램 분리피크들을 네온(Ne) 캐리어 기체를 사용하였을 때 Fig. 13과 같이 얻을 수 있었다. 삼중수소의 수소화합물(HT ,

T₂을 확인하기 위하여 열전도도 검출기 바로 직후에 전리상(Ionization Chamber) 계측기를 설치하여 증폭된 전류값으로부터 얻은 피크를 동시에 나타내었다. 크로마토그램의 초기피크는 삼중수소 붕괴반응($T \rightarrow {}^3\text{He}^- + \beta^-$, $T_{1/2} = 12.3 \text{ yr}$)에 의해 생성된 helium 동위원소임을 알 수 있었다. H₂를 제외한 HT와 T₂의 피크들은 방사능을 띠기 때문에 전리상에 의해 열전도도 검출기와 같은 용리시간대에 검출되었음을 알 수 있고 HT피크보다 T₂의 피크가 낮은 농도임에도 불구하고 그 방사능의 세기(Activity)가 높게 나온 것은 tritium성분의 원자함량이 더 많기 때문이다. 이와 같은 크로마토그램 분리실험에서 각각의 수소동위원소 분리 용리시간을 알면 캐리어 기체로부터 적절 한 주기적 포집방법[12]에 의해 분리된 순수한 동위원소를 얻을 수 있을 것이다.

4. 결 론

여섯종류의 이원자분자 수소동위원소 기체의 크로마토그래피 분리를 실증하기 위한 예비실험으로서, 고순도의 H₂ 및 D₂ 수소동위원소 기체를 대상으로 상용 기체크로마토그래피 분석기를 사용하여 알루미늄 분리컬럼 분위기를 액체질소 온도로 유지하고 특별히 제작한 진공-시료채취기를 통해 시료를 helium 캐리어기체에 펄스주입하여 크로마토그래피 분리실험을 수행하였다. 실험결과, manganese chloride로 부분-비활성화된 알루미늄 고정상에서는 H₂와 D₂의 각 이성질체 분리현상이 관찰되지 않았으며, 열전도도 검출기 전류가 150 mA 및 100 ml/min의 캐리어기체 유량조건에서 흡착후의 분리 용리시간이 단축되었고 비교적 좋은 분리효율을 보여주었다. H₂와 D₂로 구성된 수소동위원소 혼합기체에 대해서 기지의 분압으로 금속산화물에 흡착시켜 분리 용리된 각각의 열전도도를 분리된 전위차의 피크로 출력하여 검정곡선을 마련할 수 있었고, 삼중수소 시료에서는 붕괴되어 생성된 helium동위원소 존재를

확인할 수 있었다. 10% 함량의 manganese chloride로 부분적 비활성화된 산화알루미늄 고정상이 기체크로마토그램상에서 이성질체들의 분리를 억제하고 흡착후 분리용리시간을 단축시켜 주는 비교적 좋은 분리조건을 실증할 수 있었으며, 장차 저농도 정량분석과 고순도 수소동위원소 분리기술을 위한 기초를 마련하였다.

참 고 문 헌

1. P. L. Gant and K. Yang, *Science*, **129**, 1548(1959).
2. W. R. Moore 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**, 877(1962).
5. C. Genty and R. Schott, *Anal. Chem.*, **42**, 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**, 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**, 198(1988).
11. 岡田重文 外, トリチウム資料集・1988, 核融合特別研究 総合總括班事業(1988).
12. G. Neffe, E. Hutter and H. Brunnader, *Fusion Technology*, **28**, 1365(Oct., 1995).