

## 중급 출력 마이크로파 유도 플라즈마를 이용한 금속 및 비금속 수용액시료의 직접 분석법의 개발

朴 勇 男

한국교원대학교 화학교육학과

(1991. 5. 24 접수)

### Development of Direct Analysis of Metal and Non-metal Ions in Aqueous Samples with the Moderate Power Helium Microwave Induced Plasma

Yong Nam Park

Department of Chemistry Education, Korea National University of Education,

Cheong Won 363-791, Korea

(Received May 24, 1991)

**요 약.** 헬륨 기체를 사용하여 중급 출력(500 W) 마이크로파 유도 플라즈마(Microwave Induced Plasma; MIP)를 헬륨 기체를 사용하여 만든 뒤 직접 수용액 시료 분석에 사용하였다. Beenakker의 cavity를 변형시켜 얻은 안정된 헬륨 플라즈마는 실린더 형태의 모양을 하고 있고 기체의 흐름량을 조절하여 "toroidal" 형태의 플라즈마도 얻을 수 있으나 분석학적 능력은 오히려 감소되었다. Glass Frit Nebuliser를 이용하여 분석하였을 때 금속 원소는 10~100 ppb 근처의 검출한계를 보였고 비금속원소인 염소의 경우는 50 ppm 근처의 검출한계를 보였다.

**ABSTRACT.** The moderate power (500 W) Microwave Induced Plasma was generated with helium gas and was used for the direct analysis of aqueous samples. Usually, the helium plasma obtained with a modified Beenakker type cavity forms a cylindrical one. Though, by the careful controls of gas flows, a "toroidal" shape plasma could be made but its analytical performances were found to be worse. Using the glass frit nebuliser, the detection limits for metal ions obtained were around 10~100 ppb and that for chloride was about 50 ppm.

### 서 론

초기에 마이크로파에 의한 유도 플라즈마의 연구는 단일전극 방전 플라즈마(Single Electrode Discharge)나 Microwave Induced Plasma(MIP)에 대해 이루어 졌는데 주로 라디오파 영역에서 여러 연구들이 시작되었다<sup>1-3</sup> 주파수는 제조회사에서 2.45 GHz의 마그네트론만을 생산함에 따라 고정되었다. 대개 플라즈마는 전기장 세기가 한 곳에 집중되는 cavity 안에서 발생되게 된다. 따라서 좋은 플라즈마를 만들기 위해 전기장의 세기를 한 곳으로 집중시키려는 노력에 따라 여러 형태의 cavity<sup>4-6</sup>들이 고안되었고 현재까지 가장 성공적인 형태는 Beena-

ker<sup>6</sup>에 의해 고안된 실린더 형태의 cavity이다. 이 cavity는 대기압에서의 헬륨 플라즈마를 성공적으로 만들어 낼 수 있어서 즉시 많은 응용에 쓰였는데 특히 비금속원소(할로겐원소들, C, N, O, P)의 분석에 큰 가치를 발휘하였다. 효율적인 디자인을 위한 많은 노력들이 있어 왔고 출력 장치로부터 플라즈마까지의 결합효율을 증가시키고 또 반발되는 출력을 줄이기 위한 여러 tuning 장치 등에 대한 개선들이 있었고 이 들은 다음의 review 문헌들<sup>7-10</sup>에 잘 나타나 있다.

그러나 이러한 최대출력 120 W인 소위 낮은 출력 헬륨 MIP(Low Power He MIP)는 출력이 높지

않은 관계로 첫째, 심한 방해효과(Interferences)를 가지고 있으며 둘째, 시료에 의해 플라즈마가 불안정해지거나 꺼지는 sample loading effect를 보여주었다. 따라서 액체시료를 직접 분석할 수 없었고, 탈용매 장치(desolvator)를 사용하여<sup>11-13</sup> 물을 제거한 뒤 플라즈마로 보내거나 탄탈륨 boat<sup>14</sup>나 graphite furnace<sup>15</sup> 등을 이용하여 수용액시료를 휘발성시료나 기체시료로 바꾼 뒤 분석하는 방법이 개발되었고 이때 미량시료속의 염소, 요오드, 황 등이 1에서 10 ng의 검출한계로 분석되었다. 또 다른 방법은 수용액속의 브롬과 염소 등을 휘발성인 기체상태의 브롬과 염소 또는 HCl과 HBr로 바꾼 뒤 낮은 출력 알곤 MIP<sup>16</sup> 및 헬륨 MIP<sup>17,18</sup>로 분석한다. 그러나 이러한 노력들은 시료가 시약에 의해 오염되거나 매번 시료를 넣고 조작해야 하는 회분법(batch technique)인 성격을 지니므로 시간당 분석할 수 있는 시료의 양이 적어진다.

이러한 이유들로 수용액 시료들을 쉽게 직접적으로 분석하기 위해 마이크로파 플라즈마의 출력을 높이는 노력들이 있어 왔고, 그 중 Beenakker와 Bouman<sup>19</sup>은 200 W 알곤플라즈마를 사용하고 cross flow pneumatic 분무기를 사용하여 15개의 금속원소들을 분석하고 그들의 검출한계를 보고하였다. 그리고 최근에는 최대출력이 500 W인 중급출력 마이크로파 플라즈마(Moderate Power MIP)를 사용하여 방해효과 등을 줄이고 수용액 시료를 직접 분석하는 노력들이 진행중인데 먼저 500 W 아르곤 MIP<sup>20,21</sup>가 수용액시료의 금속원소들을 분석하는데 성공적으로 사용되었다. 아르곤 MIP의 분석학적 능력은 금속에 대한 검출한계의 경우 아르곤 ICP와 비슷하였으나 다른 원소들에 의한 방해효과가 더 높았다. Urh와 Carnahan<sup>22</sup>은 500 W Air MIP를 금속원소 분석에 사용하였는데 검출한계는 아르곤 ICP보다 1000배 이상 나뉘고 특히 6.2 eV보다 높은 결합에너지의 금속 산화물이 생기는 경우 더욱 심하였다.

그러나 MIP의 장점이 대기압에서 헬륨 플라즈마를 생성함을 생각할 때 높은 에너지의 헬륨 플라즈마를 이용한 비금속원소의 분석 및 금속원소의 분석을 연구해야 할 필요성이 있다. 최근에 Carnahan<sup>23</sup>은 헬륨 MIP를 이용하여 수용액의 비금속 원

소를 분석하였고 초음파 분무화 장치를 이용하여 Cl, Br, I에 대한 검출한계를 각각 0.4, 3 ppm 그리고 0.8 ppm을 얻었다. 그렇지만 헬륨 기체가 분당 17~21 l 이상이 소모되었고 cavity와 torch를 식히기 위해 분당 19~25 l의 공기가 사용되었다.

하지만 아직까지 헬륨 플라즈마를 이용하여 금속원소시료를 직접분석한 연구가 없으므로 이 실험은 중급출력 헬륨플라즈마를 개발하여 수용액 시료의 금속 원소와 비금속 원소를 분석연구하는데 일차적 목적이 있다. 또한 사용되는 헬륨 플라즈마 기체의량을 좀더 줄여서 이 플라즈마를 실용적으로 개발하는데 목적이 있다. 마지막으로 헬륨 플라즈마의 성질을 연구 이해함으로써 더 효과적인, 즉 매트릭스 효과(matrix effect)나 방해효과를 감소시킨, 원자 분광학적 광원으로 개발하는 데에 그 목적이 있다.

## 실 험

**기구 및 시약.** 마이크로파의 출력장치(Micro Now, Chicago, IL)는 2.45 GHz로서 최대 500 W까지 낼 수 있고 forward 출력과 reflected 출력은 출력장치에 부착된 출력미터를 사용하여 측정하였다. 플라즈마 cavity는 Beenakker<sup>6</sup>가 개발한 TM<sub>010</sub> 형태의 cavity를 변형하여 사용하였고, 자세한 실험장치는 이미 다른 문헌에서<sup>23</sup> 자세히 밝힌 바 있다. Tuning은 Double-stub을 사용하였고 Caruso<sup>20</sup>의 디자인을 따라 internal tuning을 하였는데 이것은 line-loss를 줄이고 시료에 따른 플라즈마의 임피던스의 변화를 최소화 시키기 위해서이다. 특별히 물로서 냉각을 하지 않아도 될 정도로 cavity의 온도는 높지 않았고 tuning stub의 온도 또한 실온에서 크게 벗어나지 않았다.

Torch는 Bollo-Kamara<sup>24</sup>의 디자인을 따라 tangential flow가 효율적으로 만들어질 수 있도록 하였다. 이것은 헬륨의 경우 공기나 아르곤과는 달리 밀도가 작아 단순히 기체를 tangentially 넣어준다고도 관성모멘트가 작아서 계속 돌면서 나가기가 힘들기 때문이다. 다만 tangential flow가 만들어지는 부분을 유리대신 테플론을 사용하여 만들었고 여러 디자인을 쉽게 교환할 수 있게 하였다. 이 방법을 사용하면 상업적으로 주문하는 가격(약 500\$)보다 훨씬 더

Table 1. Instruments used in the experiment

|                      |   |
|----------------------|---|
| Microwave generator  | Microw-Now 410 B<br>maximum 500 W forward                       |
| Cavity               | Modified TM <sub>010</sub> Beenakker                            |
| Torch                | 8 mm o.d., 6 mm i.d. quartz tube<br>with threaded teflon insert |
| Nebulizer            | Glass Frit Nebulizer  |
| Optics               | f=30 cm, 50 two mirrors, Oriel Inc.                             |
| Photomultiplier tube | R 928 Hammamatsu  |
| Modulator            | G-100 D Optical Scanner   |
| Monochromator        | Hilger-Engis 1000<br>1 m Czerny-Turner type                     |

싸게(약 3만원) 만들 수 있다. 테플론에 새겨진 나선은 0.4 mm의 깊이에 1 mm당 1개의 나선이 있었고 120° 각도의 세 방향에서 나선을 시작하였다.

수용액 시료는 mini plus 2 peristaltic pump(Gilson Medical Electronics Inc., Middleton, Wisconsin)를 통하여 분당 2 ml의 일정한 속도로 보내주었다. 수용액 시료는 분무기(nebulizer)를 통하여 미세한 에어로졸 입자들로 바뀐다음 플라즈마속으로 들어가게 된다. 일반적으로 사용되는 cross flow nebulizer 대신에 glass frit nebulizer가 사용되었는데 그 이유는 cross flow nebulizer에서는 헬륨이 밀도가 낮아서 다른 기체와는 달리 액체 시료를 미세한 에어로졸 입자로 만드는데 효과적이지 못하였기 때문이었다. Carnahan<sup>25</sup>에 따르면 glass frit nebulizer와 특별히 고안된 MAK 분무기가 사용된 분무기체흐름에서 가장 좋은 효율을 보였다. 이 실험에서는 Medium pore size(직경 약 20 μm)의 glass frit nebulizer를 만들어 약 30 psig의 압력에서 작동시켰다.

MIP에서 나오는 신호는 직경 50 mm 크기의 두 개의 거울을 사용하여 분광기의 입구 슬릿에 초점을 맞추었고 각각의 초점거리는 50 mm와 300 mm이었다. MIP의 image는 분광기의 입구슬릿에 맺어졌고 이때의 크기는 1 : 0.6이었다. Hilger-Engis 분광기는 1 m의 초점거리를 가졌고 optical speed는 f/8.7이었다. 회절판은 110 mm×110 mm의 크기였고 1200 grooves/mm의 밀도를 가졌다. 역회절 분산능은 first order에서 8.3 Å/mm이었다. 보통 50 μm의 출구와 입구 슬릿을 사용하였고 플라즈마의 바탕이 있을 때 보정해주기 위해 진동 수정판을 입구 슬릿

Table 2. Typical experimental conditions used in the Experiment

|                     |  |
|---------------------|--|
| Forward power       | <450 W   |
| Reflected power     | >5 W   |
| Tangential gas flow | 8 l/min  |
| Sample gas flow     | 0.6 l/min  |
| Threaded teflon     | Triple start, 1 groove/mm<br>0.5 mm sample channel |

뒤에 붙였으며 이판은 20 Hz의 진동을 하도록 조정하였다. 따라서 Lock-In-Amplifier(Keithly Model, Cleveland, OH)를 통하여 나오는 신호는 바탕이 보정된 신호다. 수정판을 진동시키기 위해 General Scanning, CCX 101, GD optical scanner가 사용되었고 Photomultiplier는 Hammamatsu R928이 사용되었다. 그리고 아날로그 신호는 Apple IIe의 A/D에 연결되어 전산처리시켰다. Table 1에 사용된 기구들을 정리하여 놓았다.

사용된 헬륨은 99.995% 연구 용급이었고 사용된 시약들은 reagent급 시약으로서 시료용액들은 표준 과정을 따라<sup>26</sup> 만들어졌다. 이차 증류수를 사용하여 만들어진 시약들은 2% 질산용액으로 처리하였다.

**실험과정.** 플라즈마 생성은 먼저 보통의 실험조건보다 낮은 헬륨기체를(약 분당 1 l) 흘리면서 텅스텐 선을 플라즈마 관속에 넣어 전자를 "seeding" 시킨다. 텅스텐 선에서 발생한 열전자들이 많이 방출되면서 플라즈마가 생기기 시작하면 텅스텐 선을 제거하고 출력과 플라즈마 기체를 정상 실험조건까지 증가시킨다. 다음에 reflected되는 출력이 최소화 될 수 있게 출력 미터를 보면서 tuning stub을 조절한다. 플라즈마를 약 20분간 작동시킨 뒤 시료를 주입하기 시작한다. Table 2에 실험에서 사용된 조건을 실었다.

### 결과 및 고찰

먼저 중급 출력 플라즈마의 분석학적 성능을 규명짓기 위해서는 몇 가지의 실험 조건들이 최적화 되어야 하고 이러한 실험변수들 중 출력과 플라즈마 기체의 양, 그리고 관찰 방법 등이 가장 중요한 변수들이라 하겠다. 먼저, 플라즈마 출력이 연구되었고 그 결과가 Fig. 1에 나타나 있다. Fig. 1은 금속 원소

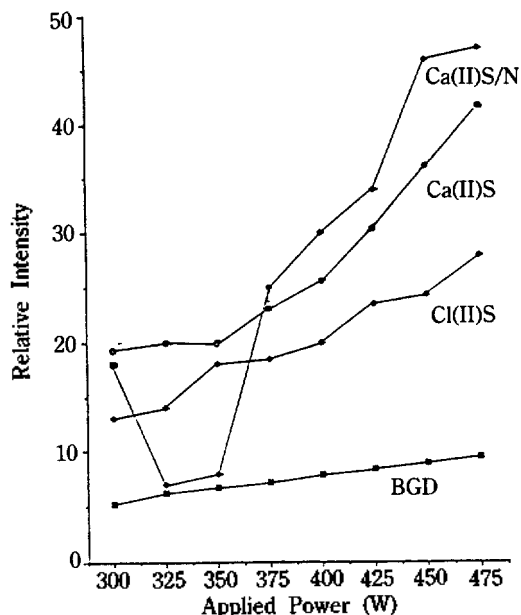


Fig. 1. Signal (S) and signal-to-noise ratio (S/N) changes with applied power for calcium ion (393.3 nm) and chlorine ion (479.5 nm).

및 비금속 원소의 신호가 출력에 따라 어떻게 변하는가 보여주고 있다. 최대출력은 500 W까지 가능하였으나 실험은 약 470 W까지 주로 사용하였다. 금속 원소인 칼슘을 보면 출력에 따라 가장 민감한 변화를 보여준다. 300~350 W에서 예상치 않은 신호대 잡음비(Signal/Noise, S/N)의 감소를 보게되는데 플라즈마가 이 근처의 출력에서 불안정한 것을 관찰할 수 있었다. 비금속 원소인 경우(Cl)의 수용액시료인  $MgCl_2$  역시 금속 원소와 같은 경향을 보여주었고 기체시료인  $CCl_2F_2$ 도 출력에 따라 염소의 신호가 증가하였다. 다만 금속 원소의 경우가 비금속 원소보다 플라즈마 출력에 따라 더 빠른 증가를 보여주었다. 또한 바탕(Background)은 시료보다 출력에 따른 증가도가 작으므로 신호대 바탕의 비(Signal/Background)는 출력에 따라 증가한다. 높은 출력에서는 신호대 잡음비(S/N)가 단순히 신호보다 더 빨리 증가하는데 그것은 높은 출력에서 플라즈마가 더 안정되어 주로 PLASMA FLICKER NOISE인 잡음이 감소하기 때문이다.

두번째 실험변수인 방출복사선의 측정 방향(viewing mode)은 플라즈마 축을 통하여서 보는 "end-

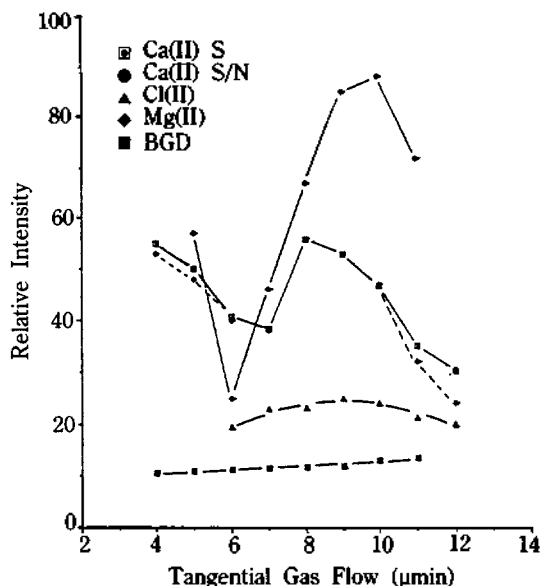


Fig. 2. Signal (S) and signal-to-noise ratio (S/N) changes with tangential gas flow for magnesium ion(279.55 nm) signal (●), calcium ion (393.3 nm) signal (□), calcium signal to noise ratio (◆), chlorine ion (479.5 nm) signal (△) and background at 479.5 nm.

on" 방법과 플라즈마 축과 직각되게 보는 "side-on" 형태가 있다. 다른 ICP 같은 아르곤 플라즈마와는 달리 헬륨을 사용하는 MIP에서는 소위 "tail flame" 이 보여지지 않았고 15 l/min 이상의 아주 높은 플라즈마 기체에서 약간의 "tail flame"이 보였다. 이 tail flame을 분석학적으로 응용할 수 있는지에 대해 연구하기 위하여 칼슘 원자와 이온선의 세기를 조사하였다. torch 안에서의 세기를 보는 "end-on"의 경우와 "tail flame"에서의 세기를 보는 "side-on"의 경우를 비교해보면 칼슘 원자의 경우 50 : 1, 칼슘 이온의 경우는 40 : 1로서 "end-on"의 경우가 더 민감하였다. 헬륨 플라즈마의 경우 아르곤이나 질소와는 달리 플라즈마는 cavity안에 머물러 있게 되고 특별히 높은 플라즈마 개스량을 사용하지 않은 한(15 l/min) "tail flame"은 쉽게 나타나지 않았다. 물론 "end-on"의 경우, 플라즈마의 바닥에서부터 꼭대기까지 관찰되므로 더 많은 방해효과가 나타나, 감도는 더 좋아진다.

플라즈마 기체. 가장 흥미 있는 변수는 tangential flow인데 Fig.2에서 여러 분석 시료의 신호와

gas flow와의 관계를 보여주는데 단순 비례 관계를 보여주지 않는다. 대개 tangential flow가 증가하면 신호는 감소할 것으로 예측되는데 이것은 tangential flow가 증가하면 플라즈마의 온도는 낮아지게 되고 또한 시료가 플라즈마에 머무르는 시간이 감소되기 때문이다. 대개 분당 6~9l의 경우, 칼슘이나 염소의 신호가 증가함을 보게되는데 이것은 이때에 pinch effect가 작용하기 때문이다. 플라즈마 기체의 양이 증가할 때 플라즈마는 수축하면서 더 뚜렷한 모양을 갖는 pinch 효과가 나타난다. 이 때 플라즈마의 밀도는 증가되면서 분석학적인 능력도 오히려 증가한다. 그렇지만 분당 9l가 넘는 기체흐름에서는 플라즈마 식힘 효과와 시료의 머무름 시간의 효과가 더 지배적이게 되어 신호는 감소하게 된다. 낮은 흐름, 즉 분당 6l 이하의 경우에는 시료의 머무름 효과가 더 중요한 역할을 하여 신호가 증가함을 볼 수 있다. 플라즈마 기체의 흐름을 더 감소시키면 기체가 플라즈마를 다 식히지 못하여 torch가 상하게 되므로 이 실험에서는 5l/min 이하의 개스흐름은 사용하지 않았다.

또한 시료가 플라즈마에 머물러 있는 효과를 조사하기 위하여 보조(Auxiliary) 기체를 사용하였다. 플라즈마에 들어오는 시료의 양은 시료 운반기체(carrier gas flow)에 의해서만 결정되므로 보조 기체의 변화는 시료가 플라즈마내에 머무르는 시간의 효과만을 보여주게 된다. 그러므로 어떤 주어진 시료 운반기체에 대해 보조기체의 양을 증가시키면 시료의 머무름 시간은 감소할 것이고 또한 신호도 감소할 것이라고 생각된다. 그 결과는 Fig. 3에 잘 나타나 있다. 그러나 낮은 시료운반기체량(0.24 l/min)에 있어서는 보조기체의 양을 증가시킬 때 초기에는 반대로 신호가 증가함을 볼 수 있는데 이것은 더 많은 기체의 흐름으로 시료가 플라즈마속으로 더 많이 밀려들어가 플라즈마의 뜨거운 중심부쪽으로 더 통과할 수 있기 때문이라 생각된다. 시료의 양에 관계없이 보조기체의 양이 많을 때는 시료가 플라즈마내에서 머무르는 시간이 짧아져서 신호는 감소된다. 따라서 시료가 플라즈마내에 머물러 있는 시간효과가 시료와 플라즈마의 접촉보다 더 중요한 요인임을 알 수 있다. 시료가 플라즈마내에 머물러 있는 시간의 중요성은 낮은 출력

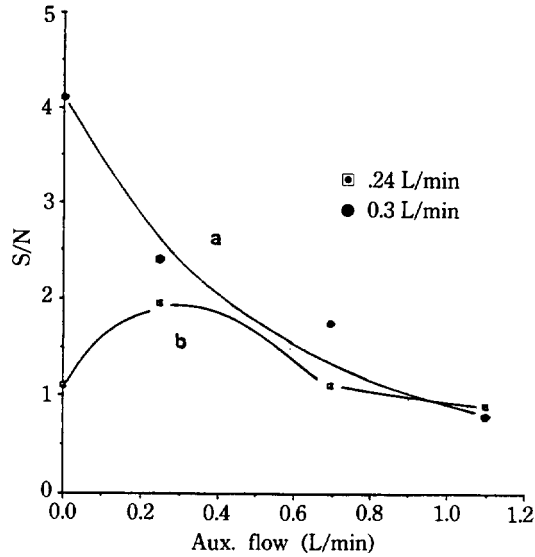


Fig. 3. Signal-to-Noise ratio (S/N) changes with auxiliary gas flow. Curve a) represents the sample carrier gas flows of 0.3l/min or higher ones and curve b) represents the low sample carrier gas (0.24 l/min or lower flows). In case of b), S/N increases in the beginning due to a better contact of samples with plasma.

MIP에서 Bruce<sup>27,28</sup>와 McClendon<sup>29</sup>에 의해 연구된 바 있는데 이들은 유체역학에 따라 만든 MIP torch를 고안하여 시료가 torch내에 더 오랫동안 머물러 있게 하여 GC-MIP system에서의 비금속 원소의 감도를 증가시켰다. 일반적으로 0.6 l/min 이하의 시료운반 기체량을 사용할 때 보조기체를 사용하는 것은 분석학적 능력을 오히려 감소시켰다.

**Annular vs Non-annular.** 아르곤 유도결합 플라즈마의 특징 중의 하나는 작은 매트릭스 효과(matrix effect)인데 Fassel<sup>30</sup>은 그의 연구에 있어서 시료가 플라즈마의 가장 뜨거운 부분을 지날 때 방해효과가 제일 작다고 보고하였다. 이 toroidal 또는 donut 모양의 아르곤 유도결합 플라즈마는 초기의 cylinder 모양보다 훨씬 더 좋은 성능을 보였는데 Kranz<sup>31</sup>에 의해서 지적되었듯이 액체시료가 뜨거운 점성이 높은 플라즈마를 관통한다는 것은 쉽지 않은 일이다. 시료 운반기체와 보조기체의 양을 잘 조절하면 donut 모양의 annular 형태의 플라즈마를 얻을 수 있는데 그 시료를 도입하는 중심관의 내 직경이 0.3 mm인 경우 플라즈마기체의 흐름이 분당 5l이고

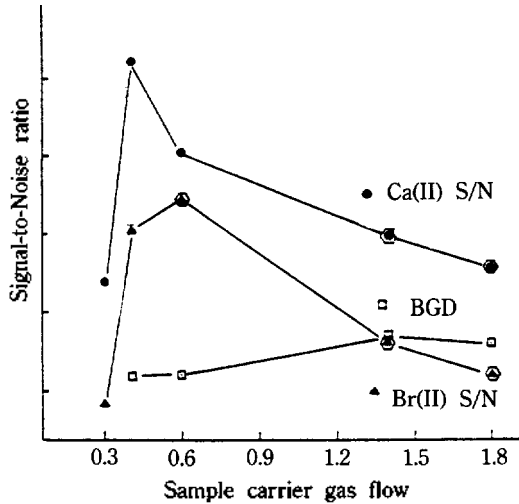


Fig. 4. Signal (S) and signal-to-noise ratio (S/N) changes with the sample carrier gas flow. The optimum gas flow is around 0.5 l/min. A plasma shape changes from a cylindrical shape to a "toroidal" one (indicated as  $\square$ ) when the gas flow exceeds 1.2 l/min. Though an annular plasma could be formed below 1.2 l/min, such as 0.6 l/min at the Br analysis, it is not stable and changes into a cylindrical plasma within an hour.

총시료기체가(시료운반 기체와 보조기체의 합) 분당 1 l 이상일 때에 annular 형태의 플라즈마를 얻을 수 있었다. 사용된 glass frit 분무기는 낮은 기체의 양에서 잘 작용하였으므로 보조기체가 필요하였다. Fig. 4는 annular 플라즈마와 non-annular 헬륨 플라즈마의 기체시료에 대한 분석을 보여준다. 비금속 원소인 브롬에 대해, 주어진 분무 기체에서 annular 플라즈마가 non-annular 플라즈마보다 더 나은 것을 볼 수 있고 칼슘이온의 경우 대략 비슷한 것을 볼 수 있다. 가끔 분당 1 l보다 작은 시료기체에서 annular 플라즈마가 얻어지는 경우가 있었는데 이때 non-annular 플라즈마보다 더 좋은 감도를 보여주었으나 좋은 안정성을 보여주지 못하였고 수 시간 내에 다시 non-annular 형태의 플라즈마로 돌아갔다. 결국 annular 플라즈마가 non-annular 형태의 플라즈마보다 더 나은 분석학적 능력을 보여주지 못하는 것은 헬륨 플라즈마는 아르곤 플라즈마보다 훨씬 더 밀도가 높아서 많은 양의 시료운반 기체가 요구되고 따라서 시료가 플라즈마내에 머무르는 시간이 짧아지게 되므로 시료는 효과적으로 여기되지

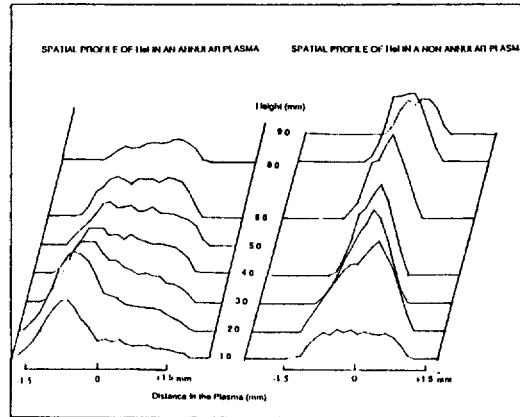


Fig. 5. The spatial profiles of annular and non-annular types of plasmas obtained using helium atomic line (447 nm).

Table 3. A comparison of detection limits of the moderate power He MIP with other plasmas

|         |                 | unit ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) |        |        |
|---------|-----------------|----------------------------------|--------|--------|
|         | Wavelength (nm) | Ar MIP                           | Ar ICP | He MIP |
| Mg (II) | 279.6           | .0048                            | .0016  | .020   |
| Ca (II) | 393.3           | —                                | .00030 | .011   |
| Zn (II) | 202.4           | .0074                            | .0040  | —      |
|         | 213.6           | .0023                            | .0018  | .090   |
| Cl (II) | 479.5           | —                                | —      | 48     |
|         |                 |                                  |        | 32*    |

\*from reference 18.

못하는 것으로 추측된다. 따라서 실험에는 non-annular 형태의 플라즈마가 사용되었다. 이들의 차이 점을 좀 더 자세하게 연구하기 위해 헬륨 원자선으로 이들의 3차원적 공간 분포도를 얻었다. Fig. 5를 살펴보면 non-annular의 경우 좌우가 비교적 대칭인데 반해 annular 플라즈마의 경우 무리한 시료기체의 도입으로 말미암아 특히 바닥쪽의 플라즈마가 한쪽으로 밀려있음을 볼 수 있다.

**검출한계.** 중급출력 헬륨 MIP가 수용액 시료분석에 직접 사용될 수 있는가를 다른 플라즈마와 비교하기 위해 분석학적 특성을 연구하였다. 수용액 형태의 금속 원소와 비금속 원소가 성공적으로 분석되었는데 이들의 검출한계가 Table 3에 잘 나타나 있고 이들을 다른 플라즈마들과 비교하였다. 아직 까지 중급출력 헬륨 플라즈마를 사용하여 금속 원

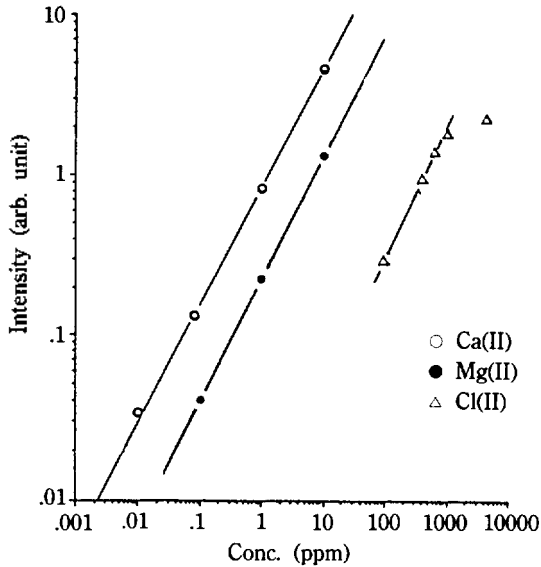


Fig. 6. Calibration curves of the moderate power He MIP.

소를 분석한 경우가 없었으므로 직접 비교할 수는 없었다. 또한 중급출력 헬륨 MIP와 낮은 출력 헬륨 MIP의 검출한계가 비슷한데 이는 낮은 출력 헬륨 MIP 경우는 탈용매장치를 거쳐서 물을 제거한 뒤 시료를 보낸 반면 중급출력 MIP의 경우는 시료를 탈용매 장치를 거치지 않고 직접 보냈기 때문이다. 그렇지만 중급출력 아르곤이나 질소 MIP와 비교한다면 아직 10배 이상의 높은 검출한계를 보여준다. 이 중급출력 헬륨 MIP가 금속 원소시료에 대해 왜 좋은 검출한계를 보여주지 못하는가 하는 이유는 첫째 중급출력 헬륨 MIP는 분당 5l 이상의 플라즈마 기체가 필요하나 아르곤 플라즈마는 분당 0.5l 이하의 플라즈마 기체가 요구되므로 시료가 플라즈마내에 머무르는 시간이 길어진다. 둘째는 아르곤 플라즈마의 경우 시료가 플라즈마의 가장 뜨거운 중심부분을 시료 운반기체의 적은 양으로도 쉽게 통과하는 반면 헬륨의 경우는 그렇지 못하다. 헬륨 플라즈마의 겨우 이온화 온도는 높지만 기체온도는 아르곤이나 질소 플라즈마들보다 더 낮아서<sup>32</sup> 시료를 열적으로 여기시키는데는 효율적이지 못하다. 비금속 원소에 대해서는 헬륨 플라즈마가 다른 플라즈마보다 더 효율적이어서 염소시료의 경우 약 40 ppm의 검출한계를 보여주는데 이것은 Carnahan이 0.5 m 분광기를 사용하여 얻은 값 32 ppm과 비슷한

결과이다. Echelle grating을 사용하고 초음파 분무 장치를 사용하면 이 검출한계는 10배 이상 좋아질 수 있다. 아르곤이나 질소 MIP의 경우 염소의 원자선은 너무 미약하여 사용할 수 없고 분자선을 사요하기도 하나 비금속원소에 대한 검출한계는 발표된 바 없다.

**검정 곡선.** 금속 원소와 비금속 원소의 검정곡선이 Fig. 6에 그려져 있는데 linear dynamic range는 최소한 1000배 이상이며 이것은 분무화 장치에 따라 더 커질 수 있다고 보여진다. 비금속 원소에 있어서 검정곡선의 linear dynamic range가 크지 못한데 그 이유는 플라즈마 자체에 기인한 것도 있지만 glass frit 분무장치의 능력에도 관련이 있다고 보여지며 다른 MAK나 Meinhard 식의 분무 장치를 쓰면 비금속 원소에 대한 linear dynamic range도 증가할 것으로 생각된다.

### 결 론

본 실험에서 중급출력 헬륨 MIP를 이용하여 비교적 낮은(분당 8l 근처) 플라즈마 기체흐름량으로 수용액의 금속 원소와 비금속 원소를 탈용매 장치 없이 직접 분석하였다. 금속 원소인 경우의 검출한계는 10~100 ppb이며 비금속 원소시료의 경우(염소)에는 50 ppm 이하의 검출한계를 얻었다. 다른 플라즈마들과 비교해보면 비금속원소의 경우는 월등 우수하나 금속원소의 경우는 헬륨 플라즈마가 더 높은 검출한계를 보여주는데 이는 아직 헬륨 플라즈마가 열적으로 평형에 있지 않고 뜨겁지 않기 때문으로 추측된다. 즉, 기체온도(gas temperature)가 아직 낮으며 비금속 원소는 비열적 여기(monothermal excitation)에 의해 분광선을 방출하는 것으로 생각된다. 이 실험에서는 금속원소 및 비금속 원소의 수용액 시료를 직접분석하는 것이 가능함을 보여주었고 분무장치의 개선에 따라 검출한계는 더 감소할 것으로 생각된다. 시료 운반 기체흐름의 양을 조절하여 annular 플라즈마를 만들어서 분석한 결과 특별한 장점을 발견치 못하였는데 이는 아르곤 플라즈마와는 아주 다른 점이며, 더 좋은 분석학적 능력을 개발하기 위해서는 낮은 기체흐름의 양으로 annular 헬륨 플라즈마를 만드는 토오치(torch)의 고안이 요구된다.

본 연구는 1990년도 과학재단 신진연구비의 도움으로 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

### 인 용 문 헌

1. E. Badarau, M. Giurgea, and A. T. H. Trustia, *Spectrochim. Acta* **11B**, 441 (1957).
2. W. Tappe and J. van Calker, *Fresenius'Z. Anal. Chem.* **198**, 13 (1963).
3. J. D. Cobine and D. A. Wilbur, *J. Appl. Phys.* **22**, 835 (1951).
4. R. K. Skogerboe and G. N. Coleman, *Anal. Chem.* **48**, 611A (1976).
5. F. C. Fehsenfeld, K. M. Evenson, and H. P. Broida, *Rev. Sci. Instr.* **36**, 294 (1965).
6. C. I. M. Beenakker, *Spectrochim. Acta*, **31B**, 485 (1976).
7. A. T. Zander and G. M. Hieftje, *Appl. Spectrosc.* **35**, 357 (1981).
8. P. C. Uden, *Anal. Proc.* **18**, 189 (1981).
9. T. H. Risby and Y. Talmi, *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.* **14**, 231 (1984).
10. J. W. Carnahan, *Am. Lab.* **15**(8), 31 (1983).
11. C. I. M. Beenakker, B. Bosman, and P. W. J. M. Boumans, *Spectrochim. Acta.*, **33B**, 373 (1978).
12. K. Fallgatter, V. Svoboda, and J. D. Winefordner, *Appl. Spectrosc.*, **25**, 347 (1971).
13. K. C. Ng and W. Shen, *Anal. Chem.*, **58**, 2084 (1986).
14. J. P. J. van Dalen, B. G. Kwee, and L. de Galan, *Anal. Chim. Acta* **142**, 159 (1982).
15. J. P. Matousek, B. J. Orr, and M. Selby, *Talanta*, **33**, 875 (1986).
16. J. F. Alder, Q. Jin, and R. D. Snook, *Anal. Chim. Acta*, **120**, 147 (1980).
17. J. F. Alder, Q. Jin, and R. D. Snook, *Anal. Chim. Acta*, **123**, 329 (1981).
18. K. G. Michlewicz and J. W. Carnahan, *Anal. Chim. Acta*, **183**, 275 (1986).
19. C. I. M. Beenakker and P. W. J. M. Boumans, *Spectrochim. Acta*, **33B**, 53 (1978).
20. D. L. Haas and J. A. Caruso, *Anal. Chem.*, **56**, 2014 (1984).
21. P. G. Brown, D. L. Haas, J. M. Workman, J. A. Caruso, and F. L. Fricke, *Anal. Chem.*, **59**, 1433 (1987).
22. J. J. Urh and J. W. Carnahan, *Anal. Chem.*, **57**, 1253 (1985).
23. Y. Pak and S. R. Koirtyohann, accepted in *Appl. Spectrosc.* **45**, 000 (1991).
24. A. Bollo-Kamara, E. G. Coddling, *Spectrochim. Acta*, **36B**, 973 (1981).
25. K. G. Michlewicz and J. W. Carnahan, *Anal. Chem.*, **58**, 3122 (1986).
26. J. Rybarczyk, Ph. D. Thesis, University of Missouri, Columbia, MO, 1981.
27. M. L. Bruce, J. M. Workman, J. A. Caruso, D. J. Lahti, *J. Appl. Spectrosc.* **39**, 942 (1985).
28. M. L. Bruce, John, M. Workman, J. A. Caruso, D. J. Lahti *J. Appl. Spectrosc.*, **39**, 935 (1985).
29. E. McClendon, M. S. Thesis, University of Missouri, Columbia, MO, 1988.
30. V. A. Fassel and R. N. Kniseley, *Anal. Chem.*, **46**, 1155A (1974).
31. E. Krantz, *Spectrochim. Acta*, **27B**, 327 (1972).
32. R. D. Deuch and G. M. Hieftje, *Appl. Spectrosc.*, **39**, 19 (1985).