Journal of the Korean Chemical Society
Vol. 36, No. 2, 1992
Printed in the Republic of Korea

중급출력 헬륨 마이크로파 유도 플라즈마를 이용한 염소이온의 분석

朴勇男 · 任興彬†* · 朴昶浚† · 李光雨†
한국교원대학교 화학교육과
†한국표준과학연구원 무기분석실
(1991. 8. 30 접수)

Analysis of Chloride with the Moderate Power Helium Microwave Induced Plasma by Generating Volatile Gas Generation

Yong-Nam Park, Heoungbin Lim†*, Chang-Joon Park†, and Kwang-Woo Lee†
Department of Chemistry Education, Korea National University of Education, Chungwon, Chungbuk 363-791, Korea
†*Inorganic Analytical Laboratory, Korea Research Institute of Standards and Science*
(Received August 30, 1991)

요 약. 수용액내의 염소원소를 산을 이용하여 휘발성인 HCl이나 염소기체로 바꾼 뒤 중급출력(500 W) 헬륨 마이크로파 유도 플라즈마를 이용하여 분석하였다. 최적 조건들을 구한 후 시료용액을 분석한 결과 검출한계는 4.3 ppm으로서 용액을 직접분석하였을 때보다 10배 정도 더 민감하였다. 회분법 대신 연속적으로 분석하는 방법에 대해서도 연구하였다.

ABSTRACT. Traces of Chloride in aqueous solution was converted to volatile HCl or Cl_2 by acids to be analyzed by the moderate power (500 W) Helium Microwave Induced Plasma. Optimum conditions were obtained and the detection limit was found to be 4.3 ppm which is about ten times more sensitive compared to the direct analysis of aqueous samples. In addition to the batch type, a continuous type analysis was studied as well.

서 론

Microwave Induced Plasma(MIP)가 개발된 이후로 이 광원은 주로 기체시료의 분석에 사용되어져 왔다. McCormack[1]은 아르곤 MIP를 사용하여 기체 크로마토그래피의 유출물들 중 Br을 분석하였다. 비금속 특히 할로겐 원소들을 분석하려면 그들의 높은 공명에너지와 낮은 복사선 영역(178 nm 이하) 때문에 vacuum ultraviolet(vuv)를 쓰거나[2] near infrared(nir) 영역을 쓰게 되는데[3,4], Inductively Coupled Plasma(ICP)에서도 이들 영역에서 할로겐 원소들을 분석한 바 있다.

헬륨 MIP는 주로 아르곤을 사용하는 ICP와는 달리 헬륨의 높은 에너지 때문에 비금속 원소의 분석에 많이 쓰여 왔다. 낮은 출력에서 가시광[5], 또는 nir[6,7] 영역에서 할로겐 및 비금속 원소를 검출하였고, 중급출력 플라즈마를 이용하여 최근에 저자도[8] 염소에 대해 약 40 ppm의 검출한계를 얻은 바 있다. 그러나 아직 헬륨 MIP는 열적으로 평형에 있지 않고 따라서 높은 이온화 온도를 갖고 있지만 기체온도는 500 W의 경우에도 2700 K[9] 밖에 되지 않는다. 따라서 수용액 시료를 직접 분무해서 넣는 것보다 휘발성인 기체형태, 즉 Cl 이온을 Cl_2나 HCl로 바꾼 뒤에 플라즈마에 보내면 더 좋은 검출한계를 얻을 수 있다.

Snook는 아르곤 MIP를 사용하여 Cl을 Cl_2로 바꾼 다음 분석하였고[10] 최근에 Barnett[11]는 낮은 출력 헬륨 MIP를 이용하여 Cl 및 Br을 분석하였다. 이 실험의 목적은 100 W의 낮은 출력 대신 500 W의 중급출력 헬륨 MIP를 이용하여 수용액내의 염소이온을 회분법식 및 연속적으로 분석하는데 있다. 높은

출력에서는 낮은 출력에서보다 방해효과가 작고 감도는 증가함을 보이므로 현재 개발되어 있는 중급출력 헬륨 MIP를 이용하면 더 좋은 분석학적 결과를 얻을 수 있다고 보며 또한 현재 회분법식(batch type)을 개선시켜 연속적으로 시료를 분석할 수 있는 연속법(continuous type)으로 실험을 하면 시간당 분석시료수가 증가할 것이며 조작도 훨씬 더 쉬워질 것으로 기대된다.

실 험

기구 및 시약. 마이크로파의 출력장치는 Micro-Now 420 B1으로서 최대 출력 500 W까지이며 주파수는 2450 MHz로 고정되어 있다. 헬륨 플라즈마는 Beenakker의 cavity를 변형시킨 것으로서 TM_{010} mode를 사용한다. Cavity와 Double Stub Tuning 장치 등에 대해서는 다른 문헌[12]에서 이미 소개하였다. Torch는 Bollo-Kamara[13]의 고안을 따라 Precision 회사에 주문 제작하였다. 이 디자인의 특성은 tangential 흐름이 잘 생기도록 나선형의 통로를 torch 안에 만들어 둔 것이다. *Fig.* 1에 이 장치를 대략 표시하였다. 0.75 m 분광기는 Labtam Inc.의 P1000 이며 Czerny-Turner 형태이다. 반응용기는 약 15 m*l* 부피의 석영관으로서 직경은 25 mm, 높이는 30 mm 정도이다. 두 개의 시료 및 시약주입구가 용기의 바닥에 위치하여, 한쪽으로는 LiCl로 준비된 시료용액이 또한 다른 쪽으로는 산시약(acid reagent) 용액이 보내어진다. 배출구는 바닥으로부터 약 20 mm의 높이에 있다. 헬륨 시료운반 기체가 들어오고 나가는 곳은 거의 용기의 꼭대기에 위치하고 있다. 플라즈마에서 방출된 복사선은 촛점거리가 35 cm인 렌즈와 plastic fiber optic(Hitachi)을 통해 분광기의 입구 슬릿에 촛점이 맺혀진다. *Fig.* 2에 실험의 개략적 그림이 잘 나타나 있다. 사용된 시약은 모두 제 1급 시약들이었고 Cl_2를 생성시키기 위해서는 1.2 %(m/V)의 $KMnO_4$를 황산에 섞어 사용하였고, HCl의 생성을 위해 4%(m/V)의 K_2SO_4/H_2SO_4를 사용하였다. 사용된 기구에 대해서는 *Table* 1에 요

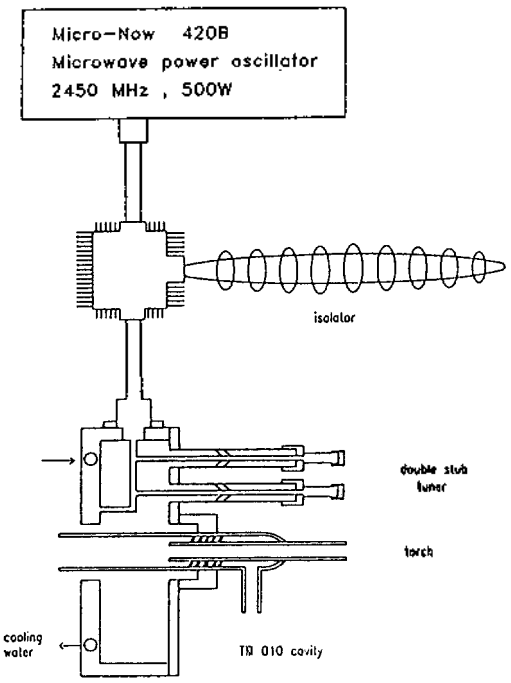

Fig. 1. Schematic diagram of the TM_{010} cavity and the torch.

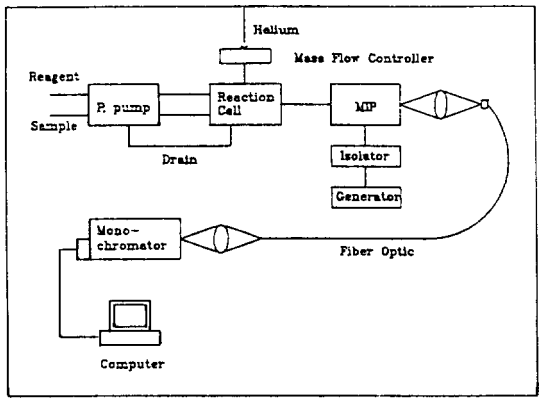

Fig. 2. Block diagram of instrumentation and the experimental set-up.

Table 1. Instruments

Microwave generator	Micro-Now 420 B1 2450 MHz, 500 W
Cavity	Modified Beenakker TM_{010}
Torch	6 mm o.d. 4 mm i.d. Superior 1 mm sample channel
Monochromator	0.75 m Czerny-turner type P 1000
Mass flow controller	Vacuum general model 80-55
Optics	f=35 cm Silica lens commercial plastic fiber optic
Reaction cell	15 m*l* quartz cell

약해 놓았다.

실험과정은, 첫째 회분법식일 경우에는 시약을 peristaltic pump를 통해 약 2.5 m*l*를 넣어준 후 시료 0.1 m*l*를 역시 pump를 통해 넣어준다. 그 동안 시료 운반기체는 반응용기를 통하지 않고 직접 플라즈마로 들어가게 된다. 1분간 반응이 모두 완결되기를 기다린 후 three way valve를 틀어 시료운반 기체가 반응용기를 통과하게하여 발생된 기체가 헬륨과 함께 플라즈마에 들어가게 한다. 연속법인 경우에는 미리 시약을 약 2 m*l* 넣어준 뒤 시료와 시약이 일정량 씩(각각 0.3 *l*/min, 1.0 *l*/min) 계속적으로 반응용기에 들어가게 한다. 이 때 반응된 용액은 배출구의 관으로 pump를 통해 일정속도로 배출된다. 수용액 시료에 대해서는 polyvinyl chloride관을 사용하여도 무관하지만 시약과 배출시 사용되는 관은 viton관을 사용하여야 부식되지 않는다.

결과 및 토의

최적 조건. 먼저 플라즈마의 출력과 헬륨 플라즈마 자체의 복사선의 세기를 비교해 보면 *Fig.* 3에서와 같이 비례 관계에 있음을 보게 된다. 이때 사용된 파장은 헬륨 원자선(5015.7 A)이다. 또한 시료 원소인 염소의 이온선(4795.5 A)도 출력과 직선비례적인 관계를 가진다. 따라서 더 높은 출력이 분석에 유리함을 알 수 있다. 뿐만 아니라, 출력이 100 W에서 500 W로 증가할 때 잡음은 60% 이상 감소한다. 이 이유는 높은 출력에서 플라즈마는 더욱 안정하여져서 flicker 잡음이 감소하기 때문이다.

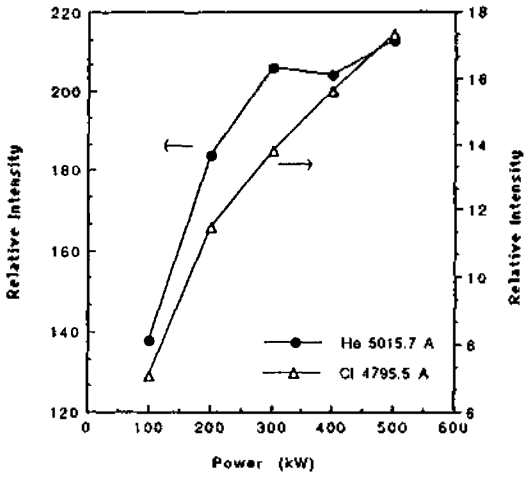

Fig. 3. Intensity change with the power applied for the background (He 5015.77 A) and the signal (Cl 4795.5 A).

Tangential 기체의 흐름은 신호의 세기와 단순 비례관계에 있지 않고 어떤 최적값을 보여준다. 바탕선인 헬륨이나 신호선인 염소 모두 비슷한 행동을 보여준다(*Fig.* 4). 그 이유는 tangential 기체의 흐름량을 증가시키면 플라즈마가 냉각되면서 수축하게 되는 "pinch effect"가 일어나기 때문이다. 따라서 tangential 기체 또는 플라즈마 기체의 흐름량은 분당 4 *l* 근처에 고정시켰다. 시료운반기체는 신호에 큰 영향을 주고 있는데 이것과 신호의 세기와의 관계(*Fig.* 5)를 알아보았다. 주어진 시료의 량에 대해 발생된 시료기체의 양은 이미 고정되어 있으므로 시료운반기체의 양을 증가시키면 시료의 농도가 감소되므로 신호는 직선적으로 감소할 것이라고 예상된다. 그러나 실제는 단순 반비례 관계가 아니라, 초기에는 도리어 증가함을 볼 수 있는데 이는 시료운반기체의 양이 증가하면서 시료가 플라즈마와 접촉할 수 있는 시간과 기회가 더 많아지기 때문으로 볼 수 있다.

Cl이 Cl_2로 산화되거나 HCl로 변화되는 데는 별로 시간이 걸리지 않으나 시료와 시약이 섞이는 데는 다소 걸리게 된다. 현재의 시스템에서 시약과 시료를 섞은 다음, 반응이 완결되고 모든 기체가 발생할 때까지의 시간을 재어보면 1분이 채 걸리지 않는다(*Fig.* 6). 시간이 너무 지나면 기체는 관 또는 용기

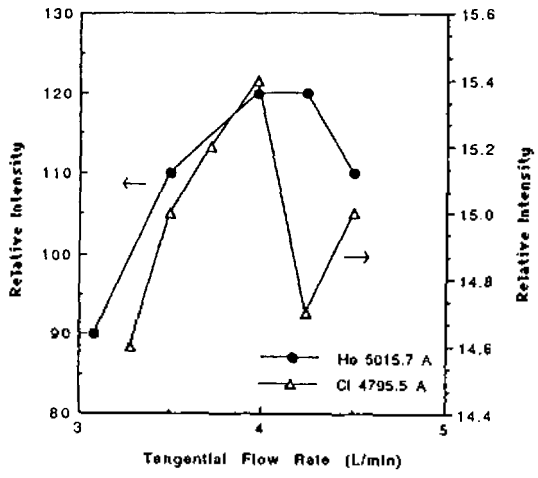

Fig. 4. Intensity change with tangential gas flow.

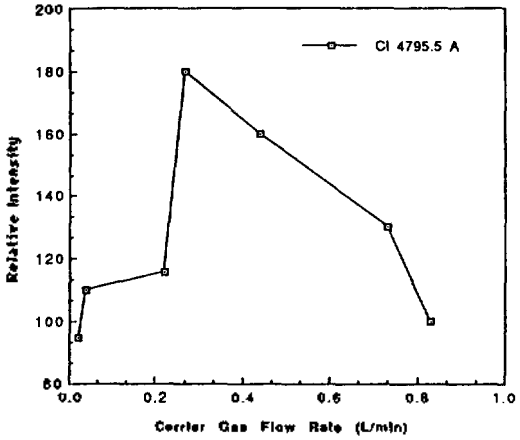

Fig. 5. Intensity change with the sample carrier gas flow.

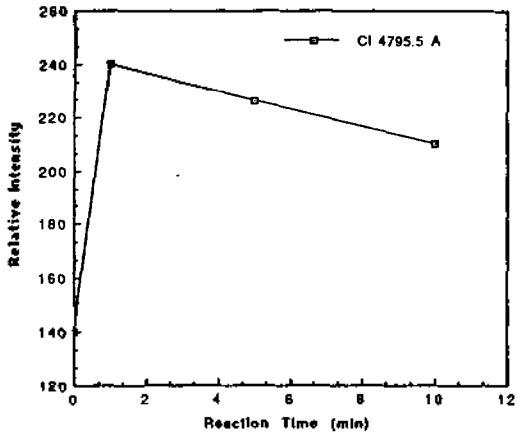

Fig. 6. Intensity change with the reaction time.

벽과 반응하거나 그 밖의 이유로 점차 적어진다. 따라서 실험에서는 1분 이상 반응시간을 두지 않았다. 이들 최적의 실험조건들을 *Table* 2에 수록하였다. 연속법에 있어서는 시료와 시약을 동시에 넣어주며 섞기 시작한지 약 30초 후면(*Fig.* 7) 신호는 평형에 이르므로 30초 이후에 신호를 측정하기 시작하였다.

Cl 및 Cl_2의 생성. Alder *et al.*[14]은 염소의 생성속도는 시약과 시료가 섞이는 속도에 달려 있다고 밝힌 바 있다. 또한 주어진 시료에 대해 매분간 발생된 기체를 10초씩 신호를 검출해 본 결과 10분 후에는 초기의 1%도 채 발생되지 않았다. 본 실험에서도 이와 유사한 결과가 얻어졌고 그 결과가 *Fig.* 8에 나타나 있다. 발생되는 기체를 매 20초마다 측정해 보면 대부분의 기체는 초기 1분 이내에 거의 다 발생된다. 용액을 가열하면 기체발생의 속도가 더 빠르고 용이할 것으로 생각되지만, 55℃ 이상에서는 Mn(VII)이 Mn(IV)로 분해되며 또 시료와 시약이 혼합되면서 자체열이 발생되므로 외부열원은 사용하지 않았다.

회분법에서 검출한계(신호대 잡음의 비가 3이 될 때의 농도)를 조사해 보면 Cl(II)의 4795.5 A 선을 이용하여 Cl_2의 경우, 7.2 ppm 그리고 HCl의 경우 4.3 ppm을 얻었다. 이 결과는 같은 실험 시스템에서 수용액 시료를 직접 분무하여서 얻은 결과보다 약

Table 2. Typical experimental conditions

Forward power	450 watts
Reflected power	minimum
Tangential flow	4.0 *l*/min
Carrier gas flow	0.22 *l*/min
Reaction time	1 min
Sample volume	0.1 m*l*
Reagent volume	2 m*l*

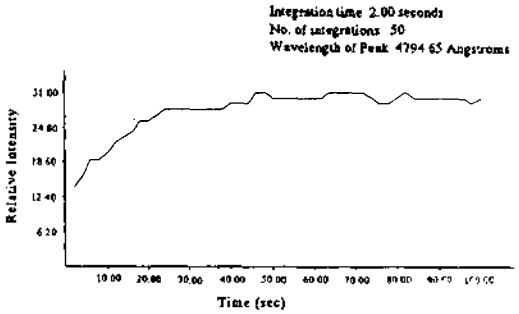

Fig. 7. Chlorine emission signal recorded with time in the continuous type sample introduction.

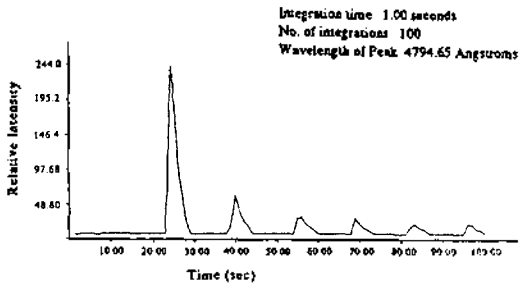

Fig. 8. Chlorine emission peaks recorded at 20-second generation intervals for a single chlorine sample.

10배나 더 민감한 값이다. 그러나 아직 감도를 더 높이기 위해 개선되어져야 할 여러 부분들이 있는데, 반응용기의 크기를 줄이는 것과 용기의 내부를 deactivate시켜서 기체시료가 용기표면에 흡착되지 않게 하는 것 등이다. 연속법에서는 검출한계가 약 50 ppm 이상으로 회분법에 비해서 감도는 훨씬 떨어진다. 물론 회분법과는 달리 기체시료를 모으지 않고 곧 플라즈마로 보내므로 감도는 떨어지나 시약과 시료를 넣고 기다려야 하는 단점은 없다. 연속법은 아직 초기단계로서 여러 부분들이 개선되어져야 하는데 제일 중요한 것은 먼저 시간당 반응하는 시료와 시약의 양을 증가시키는 것이다.

결 론

수용액내의 염소원소를 화학적으로 산화시키거나 휘발성의 기체로 바꾼 뒤 중급출력 헬륨 마이크로파 유도 플라즈마를 이용하여 분석하였다. 감도는 수용액 시료를 플라즈마에 직접 분무하였을 때보다 10배 가량 좋아졌다. 이러한 방법을 사용하면 염소 뿐 아니라 브롬 및 요오드도 분석할 수 있으며 앞으로 연구가 진행될 예정이다. 시료를 연속적으로 주입하는 방법에 있어서 감도는 떨어지며 앞으로 많은 연구와 개선이 따라야 한다. 현재의 염소의 검출한계는 4.3 ppm이며 용기의 디자인 개선 등에 따라 이 값은 더욱 낮아질 것으로 기대된다.

본 연구는 1990년도 과학재단 신진 연구비의 도움으로 이루어진 것으로, 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. A. J. McCormack, S. S. C. Tong, and W. D. Cooke, *Anal. Chem.*, **37**, 1470 (1965).
2. D. D. Nygaard, R. G. Suchleicher, and D. A. Leighty, *Am. Lab.*, **17**(6), 59 (1985).
3. S. J. Northway and R. C. Fry, *Appl. Spectrosc.*, **34**, 332 (1980).
4. S. K. Hughes and R. C. Fry, *Anal. Chem.*, **53**, 1111 (1980).
5. K. Tanabe, H. Haraguchi, and K. Fuwa, *Spectrochim. Acta*, **36B**, 119 (1981).
6. J. E. Freeman and G. M. Hieftje, *Appl. Spectrosc.*, **39**, 211 (1985).
7. J. E. Freeman and G. M. Hieftje, *Spectrochim. Acta*, **40B**, 475 (1985).
8. Y. Pak, Accepted in *J. Kor. Chem. Soc.*, 1991.
9. Y. Pak and S. R. Koirtyohann, Submitted in Appl. Spectrosc.
10. M. M. Abdillahi, W. Tschanen, and R. D. Snook, *Anal. Chim. Acta*, **172**, 139 (1985).
11. N. W. Barnett, *J. Anal. At. Spectrom.*, **3**, 969 (1988).
12. D. L. Haas, J. W. Carnahan, and J. A. Caruso, *Appl. Spectrosc.*, **37**, 82 (1983).
13. A. Bollo-Kamara and E. G. Codding, *Spectrochim. Acta*, **35B**, 973 (1981).
14. J. F. Alder, Q. Jin, and R. D. Snook, *Anal. Chim. Acta*, **120**, 147 (1980).