

글로우방전을 이용한 새로운 정밀분석기기의 개발 및 금속시료의 직접분석법에 관한 연구

朴貞和[†] · 金孝珍^{†*} · 禹鎮春 · 朴昶濂 · 文大元 · 李光雨

한국표준과학연구원 무기분석연구실

[†] 동덕여자대학교 약학대학

(1991. 10. 5 접수)

Development of a New Analytical Instrument with Glow Discharge System and Studies on the Direct Solid Analysis Method

Jeoung Wha Park[†], Hyo Jin Kim^{†*}, Jin Chun Woo, Chang Joon Park,
Dae Won Moon, and Kwang Woo Lee

Inorg. Anal. Chem. Lab., Korea Standards Research Institute, Daejeon 305-606, Korea

[†]*College of Pharmacy, Dong Duck Women's University, Seoul 136-714, Korea*

(Received October 5, 1991)

요 약. 원자흡수분광법을 위한 글로우방전 분광 장치를 sputtering된 시료원자가 기저상태의 원자가 최대이며 여기상태의 원자가 최소가 되는 지역을 측정하도록 설계 개발하였다. 빠른 속도의 가스 jet는 방전의 육안 및 전기적 변화 뿐만 아니라 시료표면의 변화에서 처럼 시료가 원자화되는 양을 현저히 증가시킨다. 가스 jet는 원자흡수분광법으로 시료를 직접 분석할 수 있는 가능성을 보여주었다. 감도와 재현성에 영향을 끼치는 여러 가지 요인들에 관하여 연구하였다.

ABSTRACT. A new sputtering chamber, as Atomsorce, for atomic absorption measurements was designed and built to have maximum ground state atoms in view and minimum emission. The high velocity gas jets not only change the visual and electrical characteristics of the discharge, but also increase the amount of material atomized, as is apparent from the craters that are produced in the sample where the jets strike the surface. The use of gas jets in a sputtering cell makes this a direct sampling method practical for atomic absorption spectrometry. The factors influencing absorption sensitivity and reproducibility have been investigated for the newly developed atomizer.

서 론

최근에는 글로우방전을 이용한 금속시료의 직접 분석법이 원자흡수¹⁻³, 방출⁴⁻⁶, 형광⁷⁻⁹ 및 질량분석법¹⁰⁻¹²으로 많이 연구되고 있다. 글로우방전이 다른 분석방법에 비하여 특징적인 것은 sputtering에 의하여 시료가 원자화되므로 시료를 전처리하지 않아도 되며, 원소별로 넓은 농도 범위에서 직선성이 좋고, 매질효과가 적은 점 등이다. 지금까지 글로우방전에 대한 광학적인 응용은 비록 시료가 대부분 기저상태의 원자로 sputtering되지만 원자흡수 보다

연구되고 있다. 그 이유로는 Grimm에 의하여 GDL이 원자방출 형태로 상품화되어 많이 연구되었고, 무엇보다도 여러 금속을 동시에 분석할 수 있는 방출분광법의 장점 때문이다. 그러나, 최근에는 상품화된 글로우방전 장치의 개발로 원자흡수를 이용하여 여러 원소를 동시에 분석하려는 시도가 연구되고 있다¹³. 비록 원자흡수 방법이 원자방출법보다 검출한계는 높지만 여러 가지의 장점이 있다. 원자흡수에는 방출보다 분광간섭(spectral interference) 현상이 적으며, 신호가 방출인 경우 여러 다른 들뜸 에너지 준위 상태의 원자를 검출하지만

흡수인 경우 기저 상태의 많은 원자를 검출하기 때문에 매우 안정하다. 또한 원자흡수분광기는 대부분의 방출분광분석기 보다 좋은 분리능(resolution)을 가지는데 그 이유로는 방출인 경우 분리능은 분광기의 spectral bandpass에 따르며 흡수인 경우 광원이나 cell의 좁은 spectral line width에 따르기 때문이다. Gatehouse와 Walsh¹⁴는 최초로 음극 튀어나옴(cathodic sputtering)으로 금속시료를 직접 분석하였으며, Stirling과 Westwood¹⁵는 원자흡광법을 이용 알루미늄 시료가 튀어나온 후 다시 퇴적되는 속도가 9.2×10^{-8} g/min이라고 보고하였다. 그들은 또한 글로우방전에서 튀어나온 물질 중에는 분자형태도 존재한다고 보고하였다. Gandrud와 Skogerboe¹⁶는 Hollow Cathode Lamp(HCL)을 이용 Ag, Ca, Cd, Hg, Pb, Se, Zn 시료의 검출한계를 측정하여 1~10 ng의 값을 얻었다. Stirling과 Westwood¹⁷는 Ni와 Fe를 사용하여 튀어나오는 물질 중에는 분자나 다원자가 존재한다고 보고하였다. Gough¹⁸는 가스의 흐름을 이용 원자흡수에 의한 시료분석 방법을 개선하였는데, 가스가 시료표면과 평행하게 주입되어 방출된 시료원자가 가스의 흐름의 영향에 의하여 측정지역까지 운반되므로 기벽에 침착되어 손실되는 양을 줄여 흡광신호의 증가를 가져오게 하였다. Walsh¹⁹는 이중 변조중폭 장치를 이용 원자흡수의 정확도에 영향을 주는 바탕흡수에 대한 오차를 자동적으로 제거하였다.

1985년에는 원자흡광을 이용한 최초의 상업성 글로우방전 장치²⁰를 Atomsorce(Analyte Corporation, Grants Pass, OR)라는 이름으로 시판하기 시작하였다. 이 장치의 간단한 원리는 시료표면을 향하는 jet nozzle에 동일 간격으로 여섯 개의 작은 구멍을 통하여 빠른 속도의 가스변화 뿐만 아니라 30도의 각도로 시료표면과 충돌하게 고안되었다. 이 가스흐름은 전기적 특성과 가시적인 변화 뿐만 아니라 시료의 원자화량을 증가시킨다. 또한 가스흐름의 집중현상(centering action)으로 sputtered된 시료원자를 빠른 속도로 측정지역까지 운반하므로 시료가 기벽에 퇴적되는 정도를 낮추어 신호의 세기를 증가시킨다. 그 이후로 Atomsorce에 관한 많은 연구가 시도되었는데 Ohls 등²¹은 Atomsorce를 이용하여 합금 중의 여러 금속성분들을 원자

흡광법으로 시료를 직접 분석하였으며 dynamic range가 미량성분으로부터 99.9%까지 가능하다는 것을 보여주었다. Winchester와 Marcus²²는 비전도성 광물시료를 분석하기 위한 시료제조 연구를 Atomsorce를 이용하여 수행하였다. Kim과 Piepmeier²³는 빠른 속도의 가스 jet를 이요할 경우 기존의 글로우방전 보다 감도가 40배가 증가하는 것을 보여주었으며 이것은 시료의 redeposition의 저하와 전류밀도 분포가 변하기 때문이라고 발표하였다. 또한 Atomsorce^{24,25}를 ICP-MS의 ICP 대신에 장착하여 Atomsorce-질량분석기를 고안하여 Zirconium 시료를 분석하였을 때 미량원소의 검출한계가 ppb 수준이 되었다. Chakrabarti 등^{26,27}은 Atomsorce를 이용하여 음극시료 지지대에 용액을 deposit한 후 시료의 redeposition 속도와 시료의 sputtering 속도에 관한 동역학적 연구를 수행하였다. Bank와 Blades 등^{28,29}은 Atomsorce의 시료 sputtering rate가 증가하는데 착안하여 원자방출형으로 변형을 시도하였는데 시료 손실속도는 3배 정도 증가하였으나 Cu(I), Cu(II)의 방출선의 세기는 증가하지 않는다고 보고하였다.

본 연구에서는 최근 많은 연구가 되고 있는 Atomsorce를 연구용으로 국내 설계 제작하고 여러 가지 장비를 갖추어 기존의 원자흡수분광기에 버너 대신 설치한 후 여러 가지 특성 실험을 수행하였다. 방전전류와 전압 및 압력과의 관계, 시료손실 속도 등을 측정하였고 방전압력이 방출된 원자의 분포에 미치는 영향을 조사하였다.

실 험

Six-jet Glow Discharge Source의 제작. Six-jet Atomsorce는 크게 시료가 sputtering되는 몸체 부분, 일정한 압력을 유지하기 위한 감압펌프 및 압력계이지 부분과 전원을 공급하는 부분 등으로 나뉜다. Fig. 1은 Six-jet Atomsorce의 개략도인데 A는 시료이고, B는 음극이며 시료가 뜨거워짐을 방지하기 위하여 냉각수를 순환시킨다. C는 전기적으로 절연체이며 신축성이 전혀없는 가공성 세라믹(Macor)으로서 양극과 음극의 거리를 정확히 유지시키고 시료 중 sputtering되는 부분을 결정지어준

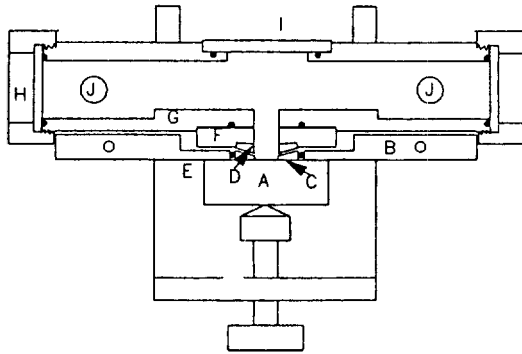


Fig. 1. Schematic diagram of the six-jet glow discharge cell A: sample; B: cathode; C: Macor; D: arrest; E: isolator; F: anode; G: body; H: window for absorption; I: window for emission; J: vacuum port.

다. D부분은 양극으로서 재질은 구리로 되어 있으며 가스의 흐름을 위하여 6개의 작은 홈을 파서 이곳을 통하여 빠른 속도의 가스가 시료에 충돌하도록 되어 있다. 양극과 음극간의 거리를 최소한으로 줄이며 절연이 되게 하기 위하여 두께가 0.1 mm인 절연 고무를 E와 같이 삽입하였다. F는 양극과 연결되어 있으며 외부에서 가스를 D의 작은 홈까지 이동할 수 있도록 고안되었다. G는 몸체 부분으로 재질은 테프론이며 방출된 시료원자의 흐름이 광로까지 운반될 수 있도록 두 곳으로 진공펌프를 연결하였다. 몸체 양쪽 끝 부분은 방전에 의해 방출되는 빛을 측정하기 위하여 H는 원자흡수를 위하여 I는 원자 방출을 위하여 수정창(Corning 7940)을 사용하였다. J는 진공을 유지하기 위하여 국내의 우선 진공에서 제작한 300 l/min 진공펌프가 연결되어 있으며 중간 부분에는 압력을 측정하기 위하여 Granville Philips사의 Convectron 진공압력 계이치를 설치하였다. 글로우방전의 전원을 공급하기 위하여 국내 이매이스 엔지니어링사의 직류전원을 이용하였고, 직류전압 0~2000 V, 전류량은 0~200 mA의 범위에서 사용하였다.

분석기의 구성. 글로우방전 분광분석기의 구성은 크게 글로우방전부와 광측정 장치부로 나뉘는데 원자흡수분광분석기용 글로우방전 분광분석기는 기존의 원자흡수분광기의 버너를 제거하고 장치할 수 있다. 글로우방전 장치는 진공을 유지시키기 위한 진공펌프, 가스를 주입하기 위한 장치 및 압력측정

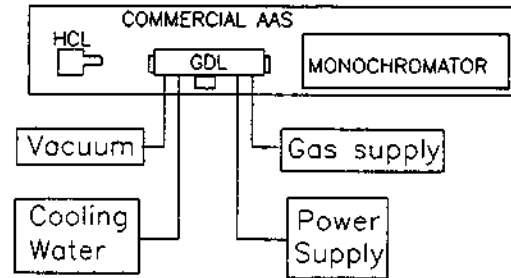


Fig. 2. Overall instrumentation configuration for atomic spectroscopic measurements.

장치, 방전을 유지시키기 위한 직류전원부, 시료가 뜨거워짐을 방지하기 위한 cooling 부분 등으로 나뉜다. 시판되는 Atomsources인 경우 압력, 전류, 전압 및 방전시간 등을 microprocessor에 연결하여 자동으로 조절되도록 하였다. 본 연구에서는 각 조절장치를 수동으로 조절하도록 하였으며 제작된 Six-jet Glow discharge 장치는 국내의 남일기공사에서 제작한 X-Y stage 위에 설치한 후 실험을 수행하였다. 원자흡수분광기는 Hitachi-207을 사용하였는데 이 model은 일반적으로 원자흡수분광기가 HCL, 버너, 분광분석기를 동일선 축 위에 설치하는데 반하여 HCL이 분광분석기와 90도 각도로 내장되어 있고, 반사경을 설치하여 버너위를 광이 두 번 지나가도록 하여 감도를 증가시켰다. 그러나 본 장치에서는 글로우방전 장치를 버너 대신에 장착할 경우 HCL로부터 나오는 광로가 글로우방전 장치에 일부 차단되므로 본 연구에서는 HCL을 동일선 축에 설치하였으며 Fig. 2는 이의 개략도이다.

시료손실 속도. 가로 세로 각각 2.5 cm, 두께 0.127 mm인 구리시료를 일정시간 방전시킨 후 시료의 무게 감소량을 화학천칭을 이용하여 측정하였다. 방전시간은 측정 오차를 최소화 하기 위하여 충분한 무게 변화를 측정할 수 있는 시간을 선택하였는데 대략 3분이 적당하였다. 여러 가지 실험 조건 즉, 전류 또는 전압, 압력, 방전시간을 변화시켜 가면서 실험을 행하였으며 시료 중 실제 방전에 노출되는 면적은 직경이 0.8 cm의 원이며, 이 중 여섯 개의 가스 jet에 영향을 받는 면적은 약 0.2 cm² 이었다.

원자흡수. Six-jet Atomsources는 시료원자의 흡수량을 측정하기 위하여 원자흡수분광기의 버너를

제거한 후 Hollow Cathode Lamp(HCL)와 Monochromator 사이의 고정된 광로사이에 설치하였다. HCL 전류는 resonance 선이 자기흡수를 일으키지 않을 2~5 mA 정도를 사용하였다. 원자상태가 아닌 물질에 의한 바탕흡수를 측정하기 위하여 deuterium lamp를 사용하였다. Monochromator의 slit은 0.18 mm와 1.0 mm 두 종류를 선택할 수 있는데 그 중 spectral interference를 줄이기 위하여 0.18 mm를 사용하였다.

분석시료의 측정. 측정하려는 철합금시료는 알루미늄 베트연마기로 표면을 평평하게 연마하고 MeOH로 표면을 세척하고 건조한 후 글로우방전 장치에 부착하였다. 시료의 표면적이 실제 방전되는 지역보다 크므로 직경이 3 cm인 표준품인 경우 시료를 표면처리 하지 않고 4번까지 표면의 방전 위치를 변경하면서 측정할 수 있었다. 가스를 주입하지 않으면서 진공펌프의 밸브를 열어 방전관 안의 압력이 10 m torr가 되면 아르곤가스를 대기압이 될 때까지 주입하는 방법을 2~3회 반복하여 내부의 공기를 모두 아르곤으로 치환하였는데 대략 3분 정도가 소요되었다. 그 후 진공펌프의 밸브를 열어 원하는 압력을 유지시켰는데 5 torr를 유지하는데 필요한 가스의 유속은 0.4 l/min 정도이었다.

결과 및 고찰

여러 압력조건에서 전류와 전압특성 곡선. 글로우방전에서는 주어진 압력에서 전류와 전압과의 음극시료의 sputtering에 가장 큰 영향을 끼친다. 일반적으로 글로우방전은 1에서 10 torr의 압력에서 방전이 유지되므로 abnormal 영역에 속하며 따라서 전류가 증가함에 따라 전압이 급격하게 증가한다. 이 때 sputtering되는 시료 양이 현저히 증가하므로 이 방전조건에서 방전을 시켜야 한다. Fig 3은 가스 jet 글로우방전 장치에서의 전류와 전압과의 특성 곡선을 1에서 10 torr 압력에서 측정한 값이다. Grimm 형태의 전류-전압-압력관계 곡선에 비하여 상당히 낮은 압력에서도 전류의 변화에 비하여 전압의 변화가 완만하다. 그 이유로는 일반적으로 글로우방전 장치의 압력측정은 방전 chamber에 연결된 port에서 측정하나 Atomsorce인 경우 장치의

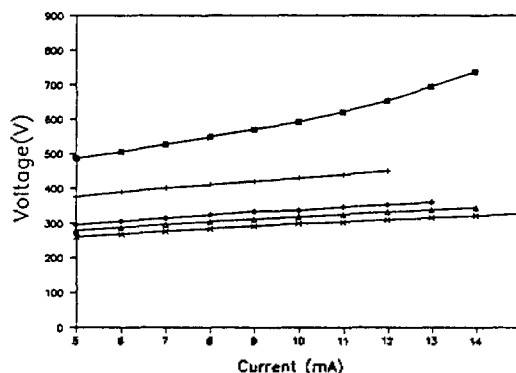


Fig. 3. Voltage-current characteristic curves for steel sample. (■) 1 torr, (+) 3 torr, (◇) 5 torr, (△) 7 torr, (×) 9 torr.

특징상 vacuum pump로 연결되는 부분에서 압력을 측정함으로 실제 글로우방전 용기안의 압력보다는 낮다. 더욱이 가스 jet 글로우방전 장치인 경우 실제 방전이 일어나는 부분은 0.5 mm 간격의 음극과 양극 사이이며 이곳에는 다른 지역에 비하여 상당히 압력이 높은 지역이다. 따라서 전류-전압-압력곡선들은 Tong과 Harrison³⁰이 크롬과 니오비움 시료를 가지고 측정한 곡선, 그리고 Boumans³¹이 Grimm 형태의 방전 장치를 가지고 행한 실험과의 유사한 형태를 가지고 있으며 전류와 전압특성 곡선은 시료가 pin이나 disk 등의 형태와는 상관없이, 또한 글로우방전 장치의 외부적인 형태의 변화와는 상관없이 일정하다는 것을 보여준다.

시료표면의 변화. 직경이 200 μm인 여섯 개의 구멍으로 빠른 속도의 가스가 30도 각도로 시료표면과 충돌하도록 고안된 본 글로우방전 장치를 사용하여 원자량이 40인 Ar과 원자량이 14인 질소를 방전기체로 사용하여 직경이 2.54 cm, 두께가 0.5 cm인 구리시료를 8 torr 압력에서 40 mA 방전전력을 유지하면서 5분간 방전하였을 때 시료표면의 모습을 Fig. 4에 나타내었다. (a)는 Ar 100%, N₂ 0%, (b)는 Ar 70%, N₂ 30%, (c)는 Ar 30%, N₂ 70%, (d)는 Ar 0%, N₂ 100%의 비율로 방전기체를 혼합하여 방전을 하였다. Ar만을 방전기체로 사용하였을 경우 (a) 처럼 가스가 직접 부딪히는 부분에 sputtering이 현저하게 일어나서 6개의 crater가 형성된 것을 볼 수 있으나 질소의 비율을 점차 증가하면 Fig. 4b~d에서 처럼 crater가 없어지면서 Grimm 형태의

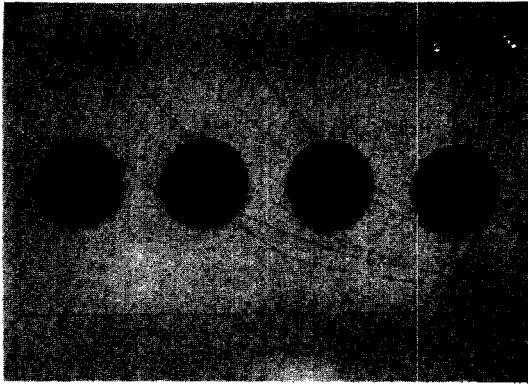


Fig. 4. Photographs of Cu sample surfaces : (a) N₂ 0%, Ar 100% (b) N₂ 30%, Ar 70% (c) N₂ 70%, Ar 30% (d) N₂ 100%, Ar 0%, Discharge current 40 mA, pressure 8 torr Sputtering time 5 min.

방전 장치를 사용하여 sputtering 하였을 때와 같은 시료표면 형태를 보여준다. 글로우방전의 진공펌프관에서 측정된 압력이 5 torr일 때 가스가 시료표면에 충돌하기 전의 가스 chamber 안의 압력은 6 torr였으며, Gough²의 계산에 의하면 가스속도는 10⁴ cm/s이며 이것은 상온에서 열에 의한 확산속도와 비슷한 수준이다. 따라서 실제로 가스 jet nozzle를 통과하는 가스의 속도는 sputtering에 영향을 주지 못한다. 글로우방전에서 중성기체의 속도가 sputtering에 큰 영향을 주지 못하는 것을 고려할 때 본 장치에서 sputtering되는 시료표면의 형태가 방전기체의 질량에 따라 변화한다는 사실은 매우 흥미로운 사실이며 원인을 규명하기 위해서는 보다 많은 연구가 되어야 할 것이다.

방출된 빛의 육안관찰. 시료를 원자 방출이 아닌 원자흡수에 의하여 측정하기 위하여는 sputtering된 시료를 시료표면으로부터 HCL 광원으로부터 나오는 빛의 경로까지 손실없이 운반하는 것이 필요하다. Grimm 형태의 경우 von Hippel²²은 0.1 torr에서 sputtering된 원자의 90%가 기벽에 다시 침착된다고 보고하였으며 이 형태로는 원자흡수를 이용할 수가 없다. 따라서 빠른 속도의 가스 jet를 시료표면과 충돌한 후 가스의 흐름을 이용하여 sputtering된 시료가 측정지역 가까운 지역까지 운반되도록 용기를 제작하였다. 구리를 시료로 하여 8 torr의 압력에서 50 mA 방전전류를 걸어줄 경우 방출되어 나

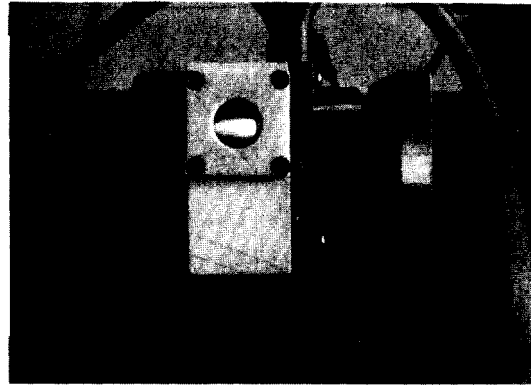


Fig. 5. Visual observation of the gas jet plasma. Discharge current 50 mA, pressure 8 torr.

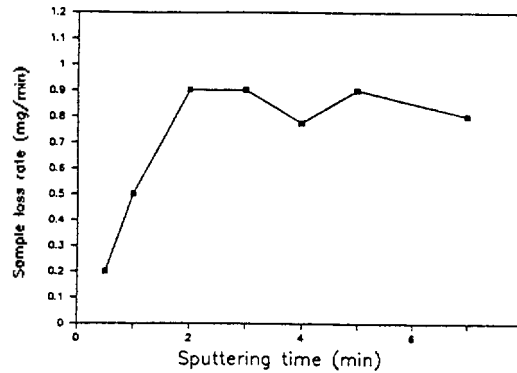


Fig. 6. Sample loss rate vs. sputtering time at 24 mA, 600 V, and 5 torr.

오는 구리시료와 아르곤 기체로부터의 방출 빛이 시료표면과 수직으로 측과 평행하게 진행되는 것이 Fig. 5에서 처럼 육안으로 관찰될 수 있다. 가스의 유속을 증가시킴에 따라 빛들은 더욱 밝아졌으며 시료 맞은편에 위치한 석영창에 부딪힌 후 되돌아가는 경우도 관찰되었으며 보다 정확한 연구를 위하여 원자흡수를 이용하여 방출된 구리의 농도를 지역을 변화시키면서 측정하였다.

시료손실 속도 측정. 전류, 전압, 압력 또는 sputtering 시간이 sputtering에 미치는 영향을 조사하기 위하여 각 실험조건에서 시료손실 속도를 구하였다. Fig. 6은 구리시료를 600 V 방전전압, 24 mA 방전전류 및 10 torr의 압력에서 30초부터 7분까지 sputtering 시간을 변화시키면서 시료손실 속도를 구한 그림이다. 시료손실 속도는 처음 2분까지는 급격히 증가하다가 그 이후는 안정되었다. 따라서 적어도

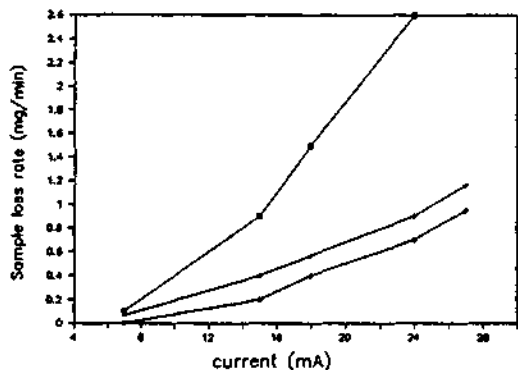


Fig. 7. Sample loss rate vs. current for three pressures. (■) 2 torr, (+) 4 torr, (◇) 6 torr.

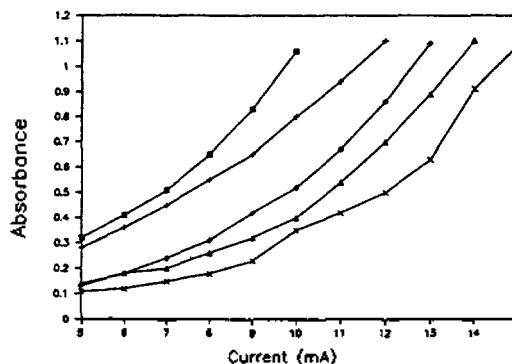


Fig. 8. Absorbance vs. current with various pressures. (■) 2 torr, (+) 4 torr, (◇) 6 torr, (△) 8 torr, (×) 10 torr.

안정된 신호를 얻기 위하여는 2분 이상 예비방전 시키는 것이 필요하다. 일반적으로 Grimm 형태나 pin 형태인 경우 예비방전 시간은 30분 정도 소요 되므로 이 장치인 경우 시료분석 시간이 현저히 줄어들 수 있다.

방전전류와 방전전압이 sputtering rate에 미치는 영향은 서로가 독립된 변수인 경우 직선성을 나타낼 것이지만 글로우방전인 경우 상호 영향을 미치게 된다. 이에 대한 영향을 조사하기 위하여 Fig. 7은 방전전류가 시료손실 속도에 미치는 영향을 2, 4, 6 torr의 압력에서 각각 구한 것이다. 2 torr의 압력에서 시료손실 속도는 7 mA 방전전류에서 0.1 mg/min였으나 24 mA의 방전전류에서는 2.6 mg/min로 현저히 증가하였다. 4 torr와 6 torr인 경우 7, 24 mA의 방전전류에서 0.1 mg/min에서 0.7, 0.8 mg/min로 각각 증가하였다. 즉, 방전전류가 증가할 수록 시료손실 속도는 상호 직선 관계보다 더욱 증가하며 낮은 압력인 경우 더욱 변화가 심하다. 그 이유로는 낮은 압력일 수록 같은 전류에서 더 높은 방전전압이 걸리므로 sputtering을 일으키는 Ar이온의 에너지가 커지며, 또 하나의 요인으로는 낮은 압력일 수록 sputtering된 시료원자의 mean free path가 길기 때문에 기체에 침착되는 정도가 적어지기 때문이라고 설명될 수 있다.

원자흡수 및 방출원자의 공간분포. Fig. 8은 2에서 10 torr까지의 압력에서 전류변화에 대한 구리의 원자흡수량을 측정한 값이다. 전류가 증가할 수록 원자흡수치가 모든 압력에서 증가하였으며, 10 mA

전류에서 10 torr의 압력에 비하여 2 torr의 압력에서는 흡수치가 3배 이상 증가하였다. 시료손실 속도와 전류 및 압력과의 관계곡선과 비슷한 양상을 보여주고 있으며 따라서 원자흡수량은 시료손실 속도와 관계가 있음을 보여준다. 가스 jet 글로우방전 장치인 경우 static 형태 보다 동일한 압력, 전류조건에서 시료손실 속도가 3배 이상 증가하므로 이 장치는 단순히 방출된 시료를 측정지역까지 운반하여 감도를 높이는 것 이외에도 시료방출량을 증가시켜 흡수량을 증가시킴으로 10배 이상의 감도가 증가한다. 시료손실 속도가 현저히 증가하는데 착안하여 가스 jet 글로우방전 장치를 원자방출에 응용하려는 시도가 Blades 등^{28,29}을 중심으로 이루어지고 있으나 self-absorption 현상 때문에 이 현상을 줄일 수 있는 다른 형태의 글로우방전 장치가 고안되어야 할 것이다.

Fig. 9는 시료표면으로부터 sputtering된 구리원자의 분포를 시료표면으로부터 1.2 cm 떨어진 곳으로부터 압력을 2, 4, 6, 8, 10 torr로 변화하면서 측정한 그림이다. 본 장치는 압력을 변화시키기 위하여 가스주입량을 변화시켰으며 각 압력에서는 가스흐름 속도는 2 torr에서는 0.10 l/min; 4 torr, 0.27 l/min; 6 torr, 0.49 l/min; 8 torr, 0.70 l/min; 10 torr, 0.90 l/min이었다. 글로우방전 장치의 구조적인 한계 때문에 원자흡수 분포는 시료표면으로부터 1.2 cm 떨어진 지역부터 측정이 가능하였다. 모든 압력 범위에서 가장 흡수치가 높은 지역은 시료표면으로부터 멀리 떨어진 1.8 cm였는데 이는 gas jet의 영향이

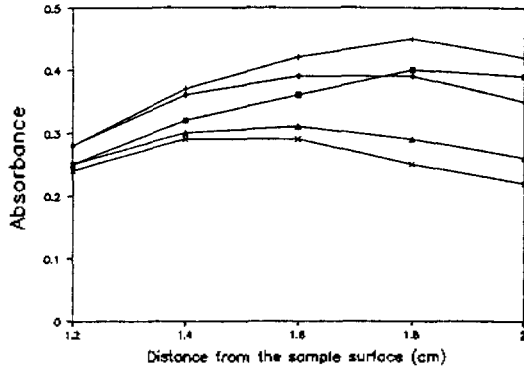


Fig. 9. Absorbance vs. distance from the sample surface with various pressures. (■) 2 torr, (+) 4 torr, (◇) 6 torr, (△) 8 torr, (×) 10 torr.

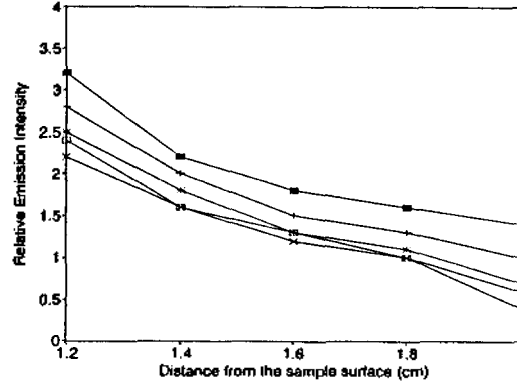


Fig. 10. Emission vs. distance from the sample surface with various pressures. (■) 2 torr, (+) 4 torr, (◇) 6 torr, (△) 8 torr, (×) 10 torr.

없는 Grimm형인 경우 방출된 구리원자가 시료표면으로부터 멀어질 수록 급격히 감소하는 경우와 대조적이다. 이는 gas jet assisted 글로우방전 장치의 구조가 가스흐름에 의해 negative glow 영역이 시료표면으로부터 맞은 편외 석영 창까지 길게 연장되어 창에 의해 부딪힌 후 역으로 되돌아오기 때문이라 생각된다.

Fig. 10는 동일 실험조건에서 원자방출량을 시료표면으로부터 1.2 cm 떨어진 곳으로부터 1.8 cm 떨어진 곳까지 측정된 그림이다. 원자방출량은 시료표면으로부터 멀어질 수록 급격히 감소가 되었는데, 이는 여기상태의 원자가 여러 가지 충돌에 의하여 급격히 감소하기 때문이다. 따라서 이 장치는 시료표면으로부터 멀리 떨어진 지역에서 원자흡수치를 측정하여도 감도가 전혀 나빠지지 않으며 바탕방출에 의한 오차도 줄일 수 있다.

정밀도. 제작된 글로우방전 장치의 정밀도를 측정하기 위하여 5 torr 압력, 50 mA 방전전류에서 철강 표준시료 KSS101을 이용하여 시료를 움직이지 않고 반복적으로 각각 15회 측정하고 측정 후 시료표면을 다시 연마하여 10회 측정하였다. 철강시료에 포함된 원소 중 Cu(324.7 nm), Mn(279.5 nm), Cr(357.9 nm), V(385.6 nm), Mo(313.3 nm) 등을 측정하였다. 정밀도를 좌우하는 인자로는 방전전류, 전압, 압력, 가스흐름 등인데 그 중에서도 Atomsourc인 경우 가스흐름이 가장 중요한 요인으로 알려져 있다. 일반적으로 불꽃을 이용한 원자흡광분광

Table 1. Reproducibility of the selected spectral lines for the determination of iron alloy

Elements	Mean abs.	Stationary (RSD %)	Moved (RSD %)
Cu (324.7)	0.130	0.2	2.7
Mn (279.5)	0.110	0.9	3.4
Ni (341.5)	0.061	0.6	2.5
Cr (357.9)	0.116	0.1	4.7
V (385.6)	0.124	0.9	3.4
Mo (313.3)	0.121	1.6	3.7

기인 경우 정밀도가 0.3% 정도이며 상품화된 Atom-source인 경우 0.1%로 매우 우수하기 때문에 정량 분석에 적합하다. Table 1은 제작된 글로우방전 장치를 이용하여 철강시료 중 원소를 측정하였을 때의 정밀도를 나타낸 것으로 시료를 움직이지 않고 방전을 반복적으로 시행한 경우 0.3% 내외의 좋은 결과를 얻을 수 있었으나, 시료를 방전 후 공기 중에 노출하고 다시 방전하였을 경우 1.0%에서 3.0% RSD이었다. 따라서 보다 정확한 결과를 얻기 위하여는 원자흡수인 경우에도 내부표준물질이나 질량 분석기 처럼 상대감도인자(RSF)를 측정하여 보정해주는 방법이 고려되어야 할 것이다.

바탕흡수의 측정. Gough²¹⁸에 의해 고안된 글로우방전 장치에서는 글로우방전에서 형성되는 원자들의 집합에 의하여 바탕흡수가 일어난다고 보고하였다. 비록 Atomsourc는 Gough가 고안한 글로우방전 장치와 형태가 비슷하지만 가스가 30도 각도로

직경이 200 μm 의 구멍을 통하여(Gough는 시료표면과 평행하게 가스를 주입함) 시료표면과 충돌하도록 고안되어 있다. 제작된 가스증강 글로우방전 장치는 시료손실 속도가 증가함으로 원자들의 집합에 의한 바탕흡수가 예상되었지만 바탕흡수는 일반적인 측정조건(5 torr, 50 mA)에서는 관찰되지 않았다. Gough에 의하면 Atomsources인 경우 바탕흡수는 관찰되지 않았으나 가스흐름속도를 늦게하고 silver를 시료로하여 측정하였을 때 0.4%의 흡수가 일어난다고 보고하였다. 따라서 Gough 형태의 글로우방전 장치는 sputtering된 원자들이 대부분 머무르게 되는 음극표면으로부터 효과적으로 측정지역까지 운반하지 못하기 때문이다. 다른 문제점으로 실제로 바탕흡수가 예상되는 지역은 음극표면에 가까운 지역이나 Atomsources의 구조적인 제한으로 가장 가까이 측정할 수 있는 지역은 시료표면으로부터 1.2 cm 떨어진 지역이므로 바탕흡수를 검출할 수 없었다.

결론

기존의 원자흡수분광기의 버너 대신에 손쉽게 장착하여 시료를 용액으로 전처리하지 않고 직접 분석하기 위하여 Grimm형 글로우방전 장치를 변형하여 제작하였다. 글로우방전 원자흡수분광법에 의한 분석은 비록 한 번에 하나의 원소만 분석이 되는 단점이 있으나 조작이 간편하며 여러 가지 간섭효과가 적은 이점이 있어 상대적으로 비숙련공이 기기를 다루는 곳이나 품질관리를 위하여 하나의 원소를 계속 측정할 필요가 있는 곳에서는 매우 실용적이다.

본 연구는 1990년도 문교부 지원 한국학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구조성비에 의하여 수행되었습니다. 문교부의 연구지원에 감사드립니다.

인용문헌

1. M. R. Winchester and R. K. Marcus, *J. Anal. At. Spectrom.*, **5**, 9 (1990).
2. D. S. Gough, P. Hannaford, and R. M. Lowe, *Anal. Chem.*, **61**, 1652 (1989).
3. M. R. Winchester, S. M. Hayes, and R. K. Marcus, *Spectrochim. Acta*, **46B**, 615 (1991).
4. W. Grimm, *Naturwissenschaften*, **54**, 586 (1967).
5. P. W. J. M. Boumans, *Anal. Chem.*, **44**, 1219 (1972).
6. C. J. Belle and J. D. Johnson, *App. Spectrosc.*, **27**, 118 (1973).
7. H. Bubert, *Spectrochim. Acta*, **39B**, 1377 (1984).
8. B. M. Patel and J. D. Winefordner, *Appl. Spectrosc.*, **40**, 667 (1986).
9. B. M. Patel and J. D. Winefordner, *Spectrochim. Acta*, **41B**, 469 (1986).
10. W. W. Harrison and B. L. Bentz, *Prog. Analyt. Spectrosc.*, **11**, 53 (1988).
11. E. H. Daughtrey, D. L. Donohue, D. J. Slevin, and W. W. Harrison, *Anal. Chem.*, **47**, 683 (1975).
12. W. Vieth and J. C. Huneke, *Spectrochim. Acta*, **45B**, 941 (1990).
13. A. E. Bernhard and H. L. Kahn, *Ameri. Lab. June*, 126 (1988).
14. B. M. Gatehouse and A. Walsh, *Spectrochim. Acta*, **16**, 602 (1960).
15. A. J. Stirling and W. D. Westwood, *J. Appl. Phys.*, **41**, 742 (1970).
16. B. W. Gandrud and R. K. Skogerboe, *Appl. Spectrosc.*, **25**, 243 (1971).
17. A. J. Stirling and W. D. Westwood, *J. Phys. D.*, **4**, 246 (1971).
18. D. S. Gough, *Anal. Chem.*, **48**, 1926 (1976).
19. A. Walsh, *Appl. Spectrosc.*, **27**, 335 (1973).
20. A. E. Bernhard, *Spectroscopy*, **2**, 24 (1987).
21. O. E. Ohls, *Fresenius' Z Anal. Chem.*, **327**, 111 (1987).
22. M. R. Winchester and R. K. Marcus, *Applied Spectroscopy*, **42**, 941 (1988).
23. H. J. Kim and E. H. Piepmeier, *Anal. Chem.*, **60**, 2040 (1988).
24. H. J. Kim, E. H. Piepmeier, G. L. Beck, G. G. Brumbaugh, and O. T. Farmer, *Anal. Chem.*, **62**, 639 (1990).
25. H. J. Kim, E. H. Piepmeier, G. L. Beck, G. G. Brumbaugh, and O. T. Farmer, *Anal. Chem.*, **62**, 1368 (1990).
26. C. L. Chakrabarti, K. L. Headrick, J.C. Hutton, B. Marchand and M. H. Back, *Spectrochim. Acta*,

- 44B(4)**, 385 (1989).
27. C. L. chakrabarti, K. L. Headrick, J. C. Hutton, B. Marchand and M. H. Back, *Anal. Chem.*, **62**, 574 (1990).
28. P. R. Bank and M. W. Blades, *Spectrochim. Acta*, **44B(11)**, 1117 (1989).
29. P. R. Bank and M. W. Blades, *Spectrochim. Acta*, **46B(4)**, 501 (1991).
30. S. L. Tong and W. W. Harrison, *Anal. Chem.*, **56**, 2028 (1984).
31. P. W. J. M. Boumans, *Anal. Chem.*, **44**, 1219 (1972).
32. A. V. Hippel, *Ann. Phys.*, **81**, 1043 (1926).