

원통형 Microwave Cavity를 이용한 기체크로마토그래프 원자발광 검출기의 특성에 관한 연구

박영주 · 유희수[†]
충북대학교 자연과학대학 화학과
(1992. 8. 4 접수)

Characterization of Atomic Emission Detector for Gas Chromatography Using Cylindrical Microwave Cavity

Young-Joo Park and Hee-Soo Yoo[†]

Department of Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju 360-763, Korea

(Received Aug. 4, 1992)

요 약. 원통형 microwave cavity를 이용한 플라즈마 발생장치를 기체크로마토그래프에 연결하여 원자발광 검출기로 사용하였다. 이 장치를 이용하여 몇 가지 원소에 대한 검출한계를 결정하였다. 브롬과 황에 대한 검출한계는 각각 0.46 pg/s 와 0.51 ng/s였으며, 운반기체의 유량이 10~20 mL/min에서 안정한 플라즈마를 얻을 수 있었다.

Abstract. A plasma source with cylindrical microwave cavity was used as atomic emission detector for gas chromatography. Detection limits of several elements were determined for this system. Detection limits for bromine and sulfur were 0.46 pg/s and 0.51 ng/s, respectively. The plasma was stable at the range of flow rate of 10 to 20 mL/min.

Key Words : GC/MIP Detector, Atomic Emission Detector, Detection Limit

1. 서 론

기체크로마토그래프(GC)의 검출기로는 FID(flame ionization detector), TCD(thermal conductivity detector), ECD(electron capture detector) 등이 가장 많이 사용되어 오고 있으나 최근 들어서 마이크로파 유도 플라즈마(MIP, microwave induced plasma)를 이용한 검출기가 활발히 연구되고 있다. MIP를 GC의 detector로 사용한 예는 McCormack 등에 의하여 처음으로 발

표되었으며¹ 1976년 Beenakker가 TM₀₁₀ type microwave cavity를 도입하면서 microwave cavity와 discharge tube의 여러 형태가 제안되었다.²⁻⁷ 이들 system은 대개 Beenakker 또는 변형된 Beenakker cavity를 사용하고 있으며 안정한 플라즈마를 얻기 위해서 단위 시간당 매우 많은 양의 helium 기체를 흘려주어야 한다. 최근에 우리가 제안한 GC/MIP 검출기는 Meiners와 Alford의 cavity와 진공자외선 영역의 광원으로 널리 사용되어 온 resonance lamp의 구조를 이용한 것으

로 microwave generator를 따로 사용하지 않고 magnetron을 직접 cavity에 부착하므로 저가로 사용할 수 있는 검출기였다.^{8,9}

본 논문에서는 이 검출기의 브롬, 황, 인에 대한 검출 한계, helium 유량에 대한 의존성, plasma의 background emission 등에 대하여 보고하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 기기장치

2.1.1. Microwave Cavity, Plasma Tube

Microwave cavity는 Meiners와 Alford가 제안한 구조를 이용하여 직경 21cm, 길이 7cm와 직경 21cm, 길이 19cm의 두 가지 원통형 cavity를 제작하였다. Fig. 1과 같이 magnetron은 직접 cavity에 부착하였고 그 뒷편에 fan을 설치하여 냉각하였으며 thermal switch를 이용하여 지나친 과열시에는 전원을 끊어지게 하여 magnetron의 손상을 막도록 하였다. Magnetron이 별도의 wave guide 없이 직접 cavity에 부착되므로 이 system에서는 forward 및 reflection power를 측정하는 것이 불가능하였다.

Magnetron은 삼성전자의 2M209A(2.45GHz, 500W)

를 사용하였고 이에 필요한 전원은 microwave oven의 회로 중 고전압 부분만 autotransformer로 조절할 수 있도록 개조하여 사용하였다.

Discharge tube는 진공자외선 영역의 광원으로 널리 사용되어 온 Gorden의 resonance lamp¹⁰를 참고하여 Fig. 1과 같이 제작하였다. 14mm 외경의 석영관을 한쪽은 grade seal로 유리관에, 유리관은 Kovar seal과 1/16" stainless steel tubing을 통하여 GC column으로 연결했고, 다른 한쪽 끝에는 SiO₂ window를 low vapor pressure regin(Torr Seal, Varian)으로 부착하였다. 또한 plasma tube의 window에서 5cm 떨어진 곳에서 vacuum line과 연결하여 stopcock으로 tube내의 유량 및 압력을 조절하였다.

2.1.2. 방출광의 측정

Discharge tube의 window를 통과한 방출광은 slit을 지나 monochromator에 도달된다. Sulfur와 phosphorus의 emission은 500 μ m, bromine은 250 μ m와 50 μ m의 slit을 사용하였다. 방출광은 Monochromator (Spex 1681A, 0.22 m, 1200 grooves/mm grating)에서 분리된 후 photomultiplier tube(PMT)에 도달된다. 실험에 사용된 PMT는 R636(Hamamatsu)로 cathode 전압을 -1000 V로 하여 5 × 10⁴배 정도로 광전자가 증배

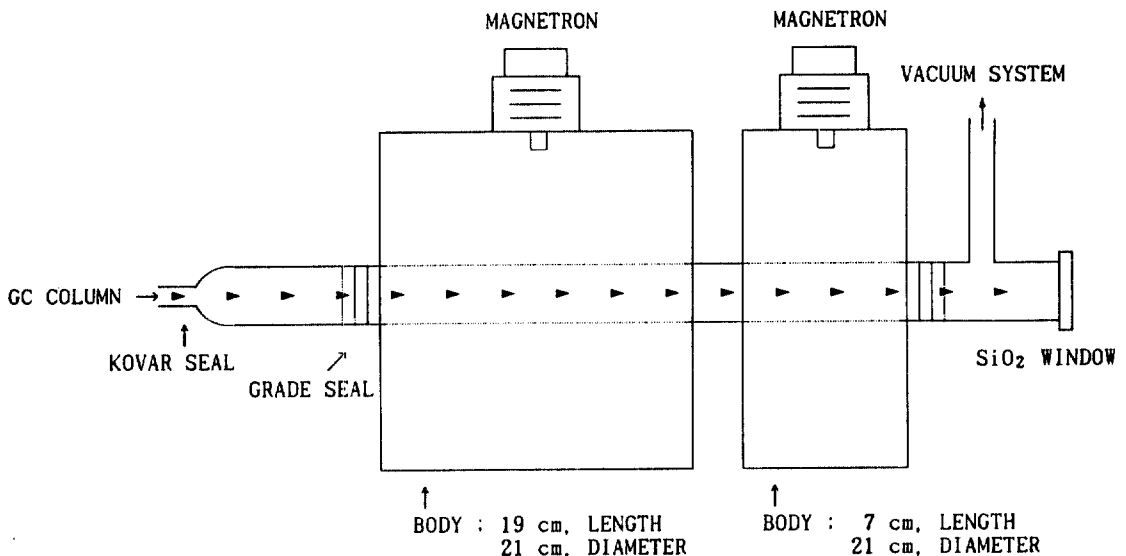


Figure 1. Schematic Diagram of Cavity-Plasma Tube System.

되게 하였다. R636은 넓은 파장 범위에 걸쳐서 감도가 높으므로 sulfur, phosphorus, bromine에 대한 분석 파장에서 10% 이상의 quantum efficiency를 보여준다. PMT의 출력 current는 Keithley사의 Model 485 picoammeter로 측정하였고 picoammeter의 analog output을 Hewlett Packard 3390A integrator에 연결하여 기록하였다.

2.2. Gas Chromatography

GC는 Hewlett Packard Model 5890A를 사용하였으며 sulfur compounds의 분리를 위하여 길이 2m, 외경 1/8"인 Chromosorb 101(80/100 mesh) packed stainless steel column을 사용하여 시료 주입부의 온도 150°C, oven 온도 190°C에서 0.02 μ l의 시료를 주입했으며 phosphorus의 검출을 위해서 길이 5m, 내경 0.01", 외경 1/16"인 noncoated stainless steel capillary column을 사용하여 oven 온도 50°C에서 0.2 μ l의 시료를 주입했다. Bromine 화합물의 분리는 Hewlett Packard의 HP17 μ 530 column(길이 10m, cross linked 50% phenyl methyl silicone)을 사용했고 오븐의 온도는 35°C에서 2.35분간 등온을 유지한 후 분당 20°C의 속도로 80°C까

지 승온시켰고 주입부의 온도는 150°C로 고정하였다. 운반 기체인 helium의 유량은 20ml/min로 하였다.

또한 background emission spectrum을 얻기 위해 monochromator의 입출력 slit은 모두 500 μ m를 사용하고 scanning rate는 0.33nm/sec로 하였다.

실험에 사용된 시료는 분석급 시약을 사용하였으며 sulfur 화합물과 POCl₃는 희석하지 않고 GC에 injection하였고 브롬 화합물들은 methanol에 1-bromo-2-chloroethane, 1,2-Dibromoethylene, 1,2-Dibromoethane, Bromoform이 각각 부피비로 7%가 되도록 용액을 만들어 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분석 파장의 선택

분석 파장을 선택하기 위하여 Fig. 2와 같이 background emission 스펙트럼을 얻었다. 스펙트럼에 나타난 각 peak들은 assign하지 않았으며 이 스펙트럼은 Beenakker TM₀₁₀ cylindrical resonance cavity를 사용한 quartz discharge tube의 background emission spectrum⁷과 거의 일치하였고 이 peak들과 겹치지 않는 파

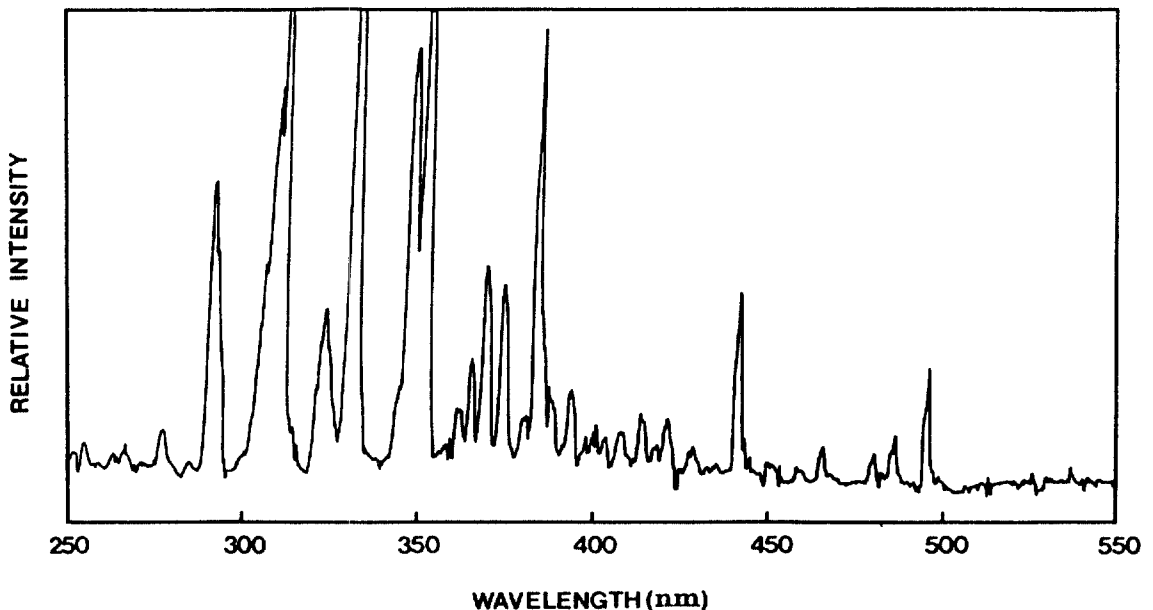


Figure 2. Background Emission Spectrum of the GC/MIP System; helium flow rate, 20mL/min; scan rate, 0.33nm/s; GC column, 1/8" \times 2m, 3% OV 101 on Chromosorb WHP; oven temperature, 50°C.

장의 atomic emission line을 분석에 사용였다.

Sulfur compounds는 481.6nm(S(II), 4s ⁴P_{3/2} - 4p ⁴S⁰_{3/2}), phosphorus oxychloride는 214.9nm(P(I), 3p³ ²D⁰_{3/2} - 4s ²P_{1/2})에서 측정하였으며 bromine은 상대 방출 세기가 큰 파장에서 helium 플라즈마로부터 quartz tube 자체의 background emission이 작은 파장, 478.5nm(Br(II), 5s ⁵S⁰₂ - 5p ⁵P₂)에서 측정하였다.¹¹ Bromine의 상대 방출 세기가 가장 큰 470.5nm에서는 quartz tube 자체의 background emission이 크므로 분석파장으로는 적합하지 않았다.

3.2. 검출 한계

검출 한계는 크로마토그램의 baseline에 나타난 noise의 두 배에 해당하는 분석 원소의 양으로써 정의 하였으며 실험에 의해 얻어진 검출 한계를 Table 1과 Table 2에 나타내었다.

Table 1. Detection Limit of Bromine Compounds by GC/MIP System

| Compound | Wavelength (nm) | Detection Limit (pg/s) | |
|---|-----------------|------------------------|---------|
| | | Compound | Element |
| C ₂ H ₄ BrCl | 478.5 | 0.82 | 0.46 |
| C ₂ H ₂ Br ₂ | 478.5 | 1.86 | 1.61 |
| C ₂ H ₄ Br ₂ | 478.5 | 1.06 | 0.90 |
| CHBr ₃ | 478.5 | 1.02 | 0.97 |

Table 2. Detection Limit of Sulfur Compounds and POCl₃ by GC/MIP System

| Compound | Wavelength (nm) | Detection Limit (ng/s) | |
|--|-----------------|------------------------|---------|
| | | Compound | Element |
| (CH ₃) ₂ S | 481.6 | 0.98 | 0.51 |
| (CH ₃) ₂ S ₂ | 481.6 | 0.87 | 0.59 |
| POCl ₃ | 214.9 | 880 | 179 |

Table 1의 브롬화합물의 경우 원소의 검출한계가 화합물에 따라 0.46 pg/s에서 1.61 pg/s 사이의 값을 보였다. 이 값들은 Beenakker가 얻은 5 pg/s, Tanabe 등이 얻은 6.3 pg/s, Quimby 등의 10 pg/s, Abdillahi의 4 pg/s

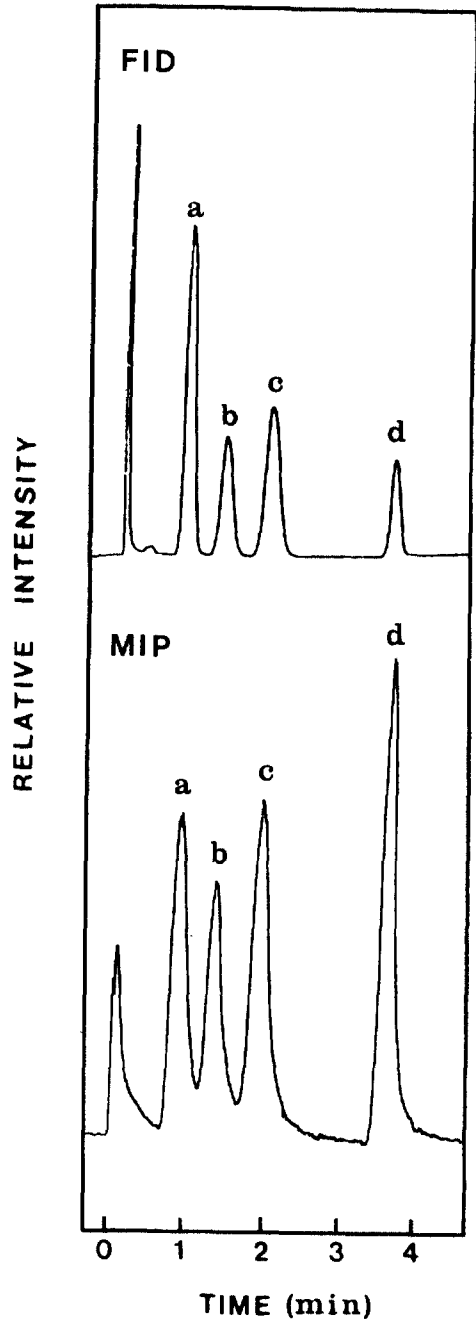


Figure 3. Chromatogram by FID and MIP Detector ; (a) CH₂BrCH₂Cl, (b) CHBrCHBr, (c) CH₂BrCH₂Br, and (d) CHBr₃

등과 비교할 때 매우 좋은 결과임을 알 수 있다.^{3, 12-14}. GC/MIP로 얻은 브롬화합물의 크로마토그램이 Fig. 3에 FID와 비교되어 있다. Sulfur와 phosphorus에 대한 검출한계는 Table 2에 나타난 바와 같이 각각 0.5ng/s와 179 ng/s였다. Sulfur의 경우 Quimby 등이 발표한 0.06ng/s에 비하여 약 10배 정도의 검출한계를 보였으며 phosphorus의 경우는 179ng/s로써 이 장치가 phosphorus의 분석에는 적합하지 않음을 알 수 있다. (CH₃)₂S와 POCl₃를 injection하였을 때 signal의 크기와 chromatogram상의 noise level의 크기는 Fig. 4에서 볼 수 있다.

운반기체인 helium의 flow rate에 따른 sulfur compounds의 검출 한계를 Fig. 5에 나타내었다. Beenakker TM₀₁₀ cavity를 사용하는 경우 대기압에서 안정한 플라즈마를 얻을 수 있다는 장점은 있으나 50

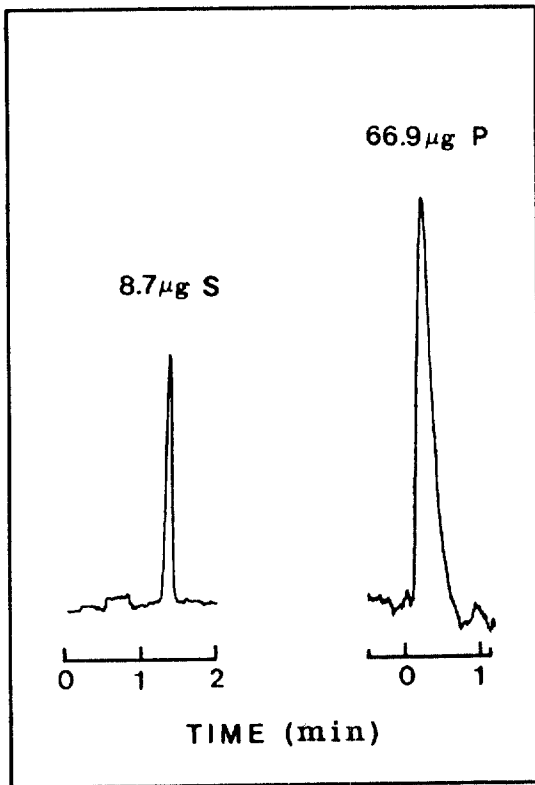


Figure 4. Gas Chromatograms Obtained by GC/MIP system; Sulfur emission was monitored at 486.1nm and phosphorus emission was monitored at 214.9nm.

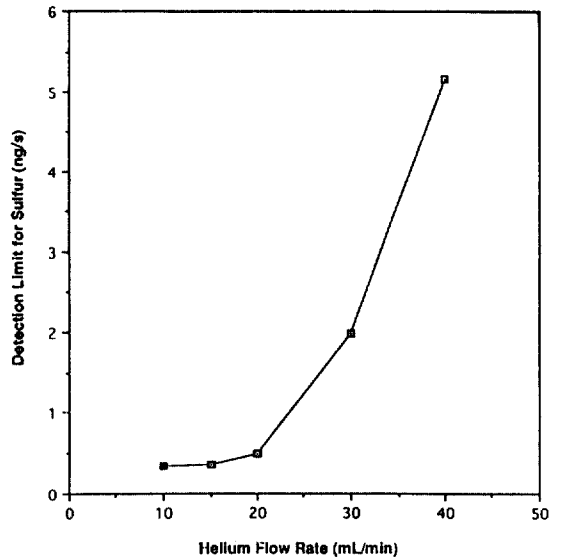


Figure 5. Detection Limits of Sulfur at 486.1nm as a Function of Helium Flow Rate.

ml/min보다 낮은 flow rate에서 플라즈마가 불안정하여 안정한 플라즈마를 얻기 위해서는 torch에 makeup gas를 공급하거나 GC 자체의 운반기체의 flow rate를 높게 유지하며 시료를 분석하였다.^{2,6} 그러나 본 장치에서는 안정한 플라즈마에 도달하기 위하여 makeup gas 없이 보편적으로 GC에 적당한 10~20 ml/min flow rate로 안정한 플라즈마를 얻을 수 있었다. 검출한계에 영향을 미치는 요인의 하나는 플라즈마의 안정성인데 Meiners 등에 의하여 Plasma tube내의 압력이 0.01~10 Torr에서 안정한 플라즈마를 얻을 수 있었다고 보고되었다.⁹ 본 실험에서는 vacuum line의 stopcock를 조절하여 안정한 플라즈마를 얻을 수 있도록 plasma tube내의 압력을 유지할 수 있었다. 따라서 혼합물의 분리에 알맞는 운반기체의 flow rate를 결정하는 데 유리한 점을 갖고 있으며 packed column 뿐 아니라 0.53mm 또는 capillary column까지도 쉽게 선택하여 사용할 수 있을 것으로 보인다.

감사의 글

본 연구는 학술진흥재단의 연구비지원(1990년 자유공모과제)에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. A.J. McCormack, S.C. Tong, and W.D. Cooke, *Anal. Chem.*, **37**, 1470(1965).
2. C.I.M. Beenakker, *Spectrochim. Acta*, **31B**, 483 (1976).
3. B.D. Quimby, P.C. Uden, and R.M. Barnes, *Anal. Chem.*, **50**, 2112(1978).
4. B.D. Quimby and J.J. Sullivan, *Anal. Chem.*, **62** 1027(1990).
5. S.R. Goode, B. Chambers, and N.P. Buddin, *Spectrochim. Acta*, **40B**, 329(1985).
6. R.M.A. Bolainez, M.P. Dziewatkoski, and C. B. Boss, *Anal. Chem.*, **64**, 541(1992).
7. K.J. Slatkavitz, L.D. Hoey, P.C. Uden, and R.M. Barnes, *Anal. Chem.*, **57**, 1846(1985).
8. Y.J. Park, H.S. Yoo, and N.S. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **13**, 349(1992).
9. L.G. Meiners and D.B. Alford, *Rev. Sci. Instrum.*, **57**, 164(1986).
10. R. Gorden, Jr., R.E. Rebbert and P. Ausloos. "Rare Gas Resonance Lamp", Nat. Bur. Stand. (U.S.), Tech. Note 496, Oct. 1969.
11. K. Tanabe, H. Haraguchi, and K. Fuwa, *Spectrochim. Acta*, **36B**, 119(1981).
12. C.I.M. Beenakker, *Spectrochim. Acta*, **32B**, 173 (1977).
13. K. Tanabe, H. Haraguchi, and K. Fuwa, *Spectrochim. Acta*, **36B**, 633(1981).
14. M.M. Abdillahi, *J. Chromatogr. Sci.*, **28**, 613 (1990).