

## 플라즈마진동을 이용한 기체크로마토그래프의 검출기에 대한 연구

김효진\* · 맹대영 · 강종성<sup>†</sup>

동덕여자대학교 약학과

<sup>†</sup>충남대학교 약학과

(1993. 12. 2. 접수)

## Study on the Plasma Oscillation for Gas Chromatographic detector

Hyo Jin Kim\*, Dae Young Mang, Jong Seong Kang<sup>†</sup>

\*Department of Pharmacy, Dongduk Women's University, Seoul, 136-714, Korea

<sup>†</sup>Department of Pharmacy, Chungnam National University, Daejeon, 305-764, Korea

(Received, Dec. 2, 1993)

**요약** : 플라즈마 진동 현상은 글로우방전을 이용한 기체크로마토그래프 검출기의 개발 과정에서 측정되었으며 전류의 변화에 비하여 매우 안정하며 낮은 검출한계로 새로운 검출기로의 개발 가능성이 높다. 플라즈마 진동의 최적 조건과 메카니즘을 규명하기 위하여 몇 가지 실험조건을 변화시키며 관찰하였다. 즉, 방전전압(전류), 압력, 그리고 방전전극 간격을 변화시킨 결과 다양한 형태의 진동이 10KHz에서 10MHz까지의 주파수 범위에서 관찰되었다. 특히 방전전극 간격에 따라 낮은 압력과 전압의 조건에서 두 가지 형태의 진동이 나타났다. 한 가지 형태는 positive column 영역에서, 또 다른 하나는 negative glow 영역에서 측정되었다. Positive column 영역보다 negative glow 영역에서 발생된 플라즈마 진동이 훨씬 더 높은 감도 변화와 더 큰 주파수를 보였다.

**Abstract** : Plasma oscillation has been observed during the development of the glow discharge as detector for gas chromatography. The variation of oscillation frequency shows the better stability and detection limits than the changes in the discharge current. To investigate the range of useful operating conditions and to gain insight into the mechanism, the effect of experimental parameters on plasma oscillation have been studied. This study includes the variation of discharge current, pressure and discharge gap. Frequency ranges of 10KHz to 10MHz have been observed with the various shapes of oscillation. Two kinds of mode for oscillation are observed with the variation of electrode gap at low pressure and low voltage.

**Key word** : Plasma oscillation, Glow discharge, GC detector.

### 1. 서론

현재 사용되어지고 있는 기체크로마토그래프의 검

출기로는 질량분석기(Mass Spectrometer), 열전도도(Thermal Conductivity Detector), 그리고 불꽃이온화(Flame Ionization Detector) 등 여러 가지 종류가

있다. 그러나 이들 여러 가지 검출기들은 검출한계, 선택성, 기기 가격 등의 문제들로 인하여 각각 장단점이 있다. 이러한 문제들을 해결하기 위하여 최근에 개발된 마이크로파 유도 플라즈마 검출기(Microwave Induced Plasma)가 많이 사용되고 있으나, 이 역시 장비가 비싼 관계로 계속 새로운 검출기 개발에 관한 연구가 이루어지고 있다. 글로우방전(Glow Discharge) 원리를 이용하여 기체크로마토그래프 검출기를 개발하는 연구도 이러한 시도 중의 하나이다. 이 과정에서 글로우방전에서 전류의 변화를 측정하는 것보다 플라즈마진동의 변화를 측정하는 것이 더 안정하고 예민한 것에 착안하여 각종 크로마토그래프의 검출기에 적용시키는 연구가 진행중이다. 저압하에서 일어나는 글로우방전의 진동현상은 조건에 따라서 매우 예민하게 그 상태가 변하는 것으로 알려져 왔다.<sup>1</sup> 이러한 플라즈마 진동 현상은, 예를 들어 로켓엔진, 레이저 등에 사용되는 안정한 플라즈마에 불안정성을 유발하기 때문에 그것을 제거하기 위한 연구가 수년간 지속되어져 오고 있었다.<sup>2</sup> 기체크로마토그래프의 검출기로서 글로우방전의 최초의 이용은 1956년에 Harley와 Pretorius<sup>1</sup>에 의해서였다. 그들은 아르곤방전에서의 전압 변화를 관찰하여 탄화수소 화합물들을  $10^{-13}$  mol까지 검출하였다. Pitkethly<sup>3</sup>는 질소 글로우방전에서의 전압 변화를 관찰하여 탄화수소의 선형농도 응답범위가  $10^5$  수준까지 나옴을 보여 주었다. 방전전압의 변화를 관찰하는 대신에, 플라즈마 자체의 진동하는 주파수 변화 또는 평균적인 전류 변화를 플라즈마 주입 기체의 불순물 농도를 측정하는 데 이용할 수 있다. 플라즈마진동의 주파수는 주입 기체의 불순물에 대하여 뛰어난 정밀도와 정확도 및 높은 감도를 보인다. 그러므로 플라즈마 진동은 매우 낮은 농도의 불순물을 검출하는 데 이용할 수 있다.

본 연구의 목적은 글로우방전에 존재하는 플라즈마 진동현상을 이용하여 기체크로마토그래프의 감도 높은 검출기를 개발하기 위한 것으로 최적 조건, 그리고 진동 주파수와 진폭간의 복잡한 상호 관련성을 연구하고자 하였다.

## 2. 실험

본 연구를 수행하기 위하여 기체크로마토그래프와 검출기로 사용된 글로우방전 장치를 연결하였다. 기체

크로마토그래프는 Pye-Unicom사의 GC-MS 중 GC 부분만을 사용하였으며 Column은 Porapak Q를 사용하였다. 검출기로는 테프론 재질을 이용한 6-way chamber를 변형하여 설계 제작하였다. 글로우방전의 전원부는 Heath사의 400V 직류 power supply를 이용하였으며, 방전용기의 진공은 우성진공의 300L/min. 진공펌프를 사용하였다. 이때 방전용기에 남아 있는 산소나 질소 등의 잔류 기체들이 플라즈마 진동 측정시에 많은 간섭, 잡음, 그리고 불안정성을 야기시키기 때문에, 실험하기 전 용기의 base pressure는 10mTorr 이하로 떨어뜨린 후에 실험하였다. 또한 아르곤 기체 탱크로부터 일정한 유량의 아르곤을 흘러보내 주기 위하여 MKS사의 Mass Flow Controller를 사용하였다. 글로우방전관 내의 압력은 Gransville philips사의 Model 275 convectron gauge를 사용하였으며 방전관 내의 압력을 조절하기 위하여 방전과 진공펌프 사이에 needle valve를 사용하였다.

음극의 지름은 8mm인 구리막대를 이용하였고, 방전에 노출되는 부위는 대부분 테프론으로 감쌌으며 양극과 가장 가까운 부위는 뾰족하게 만들어서 약 1mm 정도만 양극에 대하여 노출되도록 하였다. 또한 필요한 경우에는 쉽게 교체할 수 있도록 하였다. 양극과 음극간의 전극 거리 변화를 위하여 양극은 일정한 위치에 고정시켜 놓고, 음극에 마이크로미터 조절장치를 부착시켜 진공이 유지된 상태에서 전극간의 거리를 변화시켰다. 이때 진공용기 안에 노출되는 음극은 직경이 5mm로써, 한정된 부위에서만 핑김 현상이 일어나도록 역시 테프론봉으로 감싸 주었다. GC를 통과한 주입 기체는 이러한 양극과 음극거리의 수직인 방향에서 들어오도록 6-way cross chamber의 한쪽 port를 이용하였다.

플라즈마 내에서 일어나는 진동현상을 전기적 신호로 바꾸어 주기 위하여 다음과 같은 회로를 제작하였다. 먼저 음극과 전원 사이에 10K $\Omega$  가변저항을 연결하여 플라즈마 내의 진동에 의한 전류 변화를 전압으로 바꾸어 주었다. 이때 진동 파형을 기록하기 위하여 이곳에서의 전압 변화를 디지털 저장 파형기에 저장하였다. 진동 주파수를 측정하기 위해서는, 다시 high pass filter에 통과시켜서 직류 성분을 제거하고, 연산증폭 IC를 이용하여 신호를 키워 주었다. TTL logic IC로써 이들 진동 신호에 해당하는 주파수의 펄스형태로 다시 바꾸어 주었다. 이렇게 함으로써 개인용 컴퓨터에

신호를 보내어, 컴퓨터 내부에 장착시킨 counter로 플라즈마 진동 주파수를 측정하였다. 또한 프로그램을 작성하여 컴퓨터에서 읽어들이 값을 화면에 보여 주고 기록할 수 있게끔 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 플라즈마 형태

여러 가지 모양의 플라즈마 진동 형태가 관찰되었다. Fig. 1에는 0.59 torr, 0.07mA, 그리고 방전전압이 381V의 조건에서 디지털 저장 파형분석기로 얻은 전형적인 사인곡선형태의 플라즈마 진동을 나타내었다. 이러한 플라즈마 진동 파형에는 잡음이 섞여 나오기도 하는데, 이러한 결과는 Fig. 2에 나타내었다. 이러한 잡

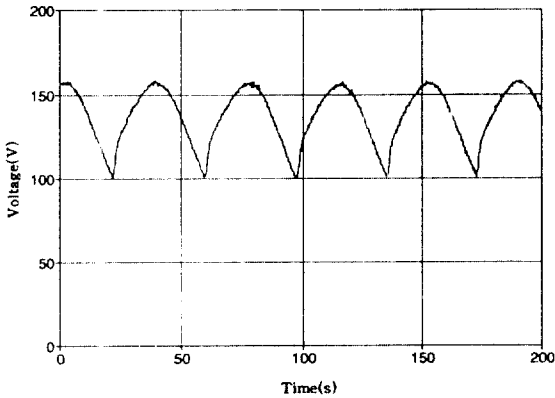


Fig. 1. Normal sinewave shaped oscillation

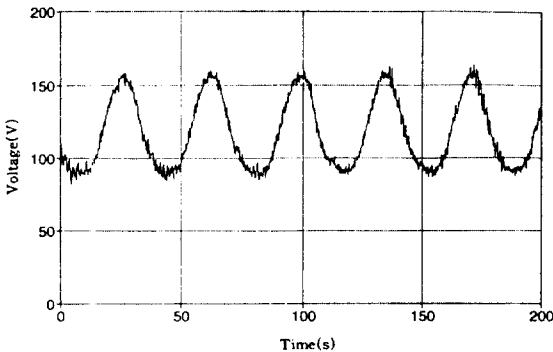


Fig. 2. Noisy shaped oscillation

음신호들은 음극 물질들이 방전용기에 되싸여지거나, 글로우방전의 자체 진동이 변화하는 순간에 나타나게 된다. 이에 대한 자세한 설명은 본 논문의 후반부에서 논의되어질 것이다. 또한, 진동의 또 다른 형태를 Fig. 3에 나타내었는데, 이는 톱날형태와 비슷하게 매우 빠르게 증가하고 뒤이어 천천히 감소하고 있다. 진동은 일시적인 이온과 전자들에 의하여 발생되어지기 때문에, 양의 값을 나타내는 것은 이온화에 의한 변화이고 음의 값은 재결합에 의한 것이다.

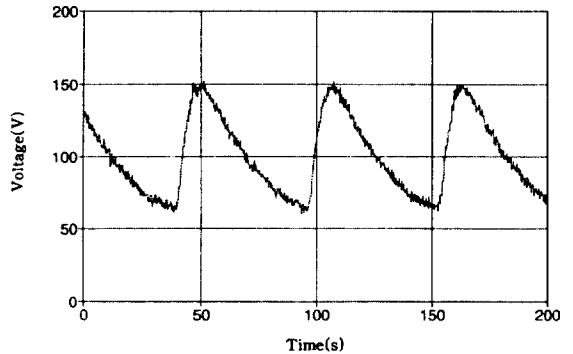


Fig. 3. Saw shaped oscillation

#### 3.2. 양극의 형태와 가스 주입의 효과

양극의 형태는 플라즈마 진동을 생기게 하는 매우 중요한 요소 중의 하나이다. 가장 좋은 진동을 찾기 위하여 여러 가지 다른 형태의 양극을 제작 실험하였다. 일반적으로, 끝이 뾰족한 양극이 안정한 진동을 보였다. 표면이 크게 노출된 양극은 잡음이 심하고 끝이 무딘 경우는 플라즈마가 양극의 여러 곳으로 이동하므로 여러 가지 형태의 진동을 보였다. 양극의 작은 포인트만을 노출시키기 위해 테프론 테이프를 감쌌을 때 끝이 뾰족한 양극과 같은 결과를 얻었다. 그러나 테프론 테이프에 음극 물질이 축적되었기 때문에 같은 데이터를 얻지 못했다. 다른 형태의 양극 중에서 평평한 양극에서는 진동을 관찰할 수 없었고, 양극을 유리관으로 둘러싼 경우에도 안정한 진동을 관찰할 수 있었다.

초기실험의 경우에는, 기체시료가 양극 중앙의 직경 0.34mm 구멍을 통하여 음극쪽으로 주입되도록 하였다. 이것은 양극과 음극 사이의 좁은 부위에서만 높은 압력을 유지시키기 위한 것이었다. 그러나 양극 중앙에 조그마한 구멍이 있는 경우에는 뾰족한 양극을 만들기

가 어렵다. 그래서 뾰족한 양극을 유지하며 기체 시료를 통과시키기 위하여, 양극과 음극 사이에 또 하나의 기체시료 통과용 nozzle를 설치하였다. 그러므로 양극은 기체 시료가 통과하지 않고 단순히 전극으로만 사용되었다. 이러한 다른 두 가지 다른 전극 형태 사이에서 플라즈마 진동의 차이는 그리 큰 변화가 없었다.

**3. 3. 여러 압력에서 플라즈마 진동 주기, 진폭, 그리고 전류에 대한 방전 전압효과**

Fig. 4는 일정한 방전 거리에서(16mm) 방전전압을 증가시킬 때 주기의 변화를 보여 주는데, 각각의 곡선은 다른 방전 압력에서 실시한 것이다. 결과에서 볼 수 있듯이 주파수 범위는 1.0MHz에서 10MHz이고, 이것은 예전에 보고된 200KHz에서 800KHz의 결과보다는 상대적으로 높다. 방전 전압이 증가함에 따라서, 주파수의 주기가 모든 압력에서 증가함을 관찰할 수 있었다. 일정 전압에서 압력을 3.5 torr까지 증가시키면 주파수는 증가하고, 3.5 torr 이상 증가시키면 감소하는 경향을 보여 주었다.

1.5 torr에서는, 전압에 따른 주파수 변화가 일정한 주기를 보여 준다. 즉, 낮은 방전전압(~400V)에서부터 점차 전압을 증가시킬수록 주파수가 증가하다가 약 450V 근방에서 갑자기 감소하였다. 이후 방전 전압을 증가시키면 다시금 진동 주파수가 증가하였다. 방전 전압을 500V까지 증가시킬 때 진동의 주기와 형태는 많

이 변하지 않으나 잡음이 생겼다. 방전전압이 그 이상 증가하면 진동형태는 툭날 모양이 되고 주파수는 급격히 감소하였다. 방전전압을 더욱 더 증가하면 대칭형태를 갖는 안정하고 잡음이 덜한 진동 파형을 관찰하였다.

Fig. 5는 일정한 방전거리에서 방전전압을 증가시킬 때 진폭의 변화를 보여 준다. 주파수 진폭은 방전 전압이 증가함에 따라 약간의 증가함을 보인다. 1.5 torr에서 주파수 진폭은 방전 전압이 480V에서 520V로 증가

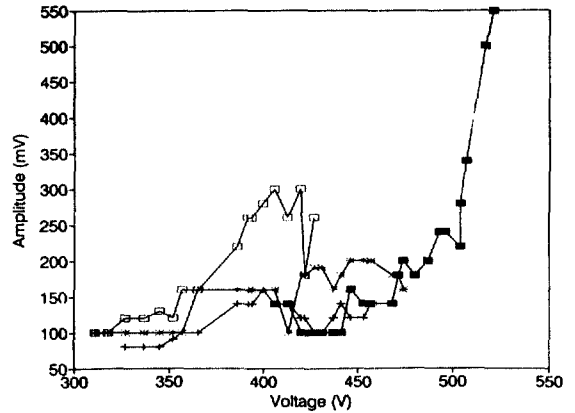


Fig. 5. Effect of discharge voltage on the peak to peak amplitude

(■) 1.5 torr, (+) 3.5 torr, (\*) 4.5 torr, (□) 6 torr

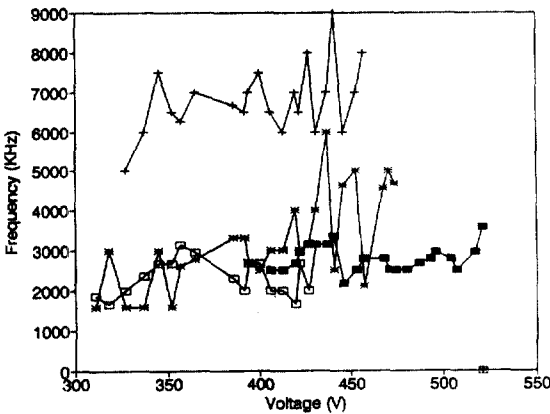


Fig. 4. Effect of discharge voltage on the frequency with various pressure at a constant discharge gap

(■) 1.5 torr, (+) 3.5 torr, (\*) 4.5 torr, (□) 6 torr

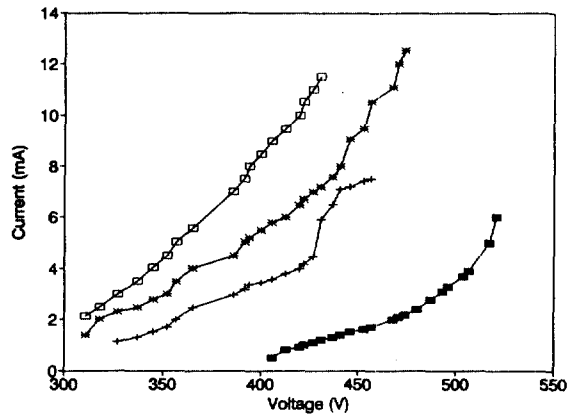


Fig. 6. Effect of discharge voltage on the current

(■) 1.5 torr, (+) 3.5 torr, (\*) 4.5 torr, (□) 6 torr

할 때 상당한 증가를 보인다. 그러나 이러한 진폭은 압력이 변화함에 따라 크게 변하지는 않는다. Fig. 6에는 여러 압력에서 방전 전압이 전류에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 전류는 전압이 증가함에 따라 모든 압력에서 증가한다.

3. 4. 방전 거리에 따른 플라즈마 진동

3 torr 압력에서 전극간의 간격과 방전 전압을 증가시켰을 때의 주파수 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 전극 간격은 양극을 음극쪽으로 향해 이동하면서 변화시켰다. 325V에서 전극 간격을 17mm에서 8mm로 전극간격을 변화시킬 때 수백 KHz가 측정되었으며 negative glow region이 시작하는 부분인 6mm로 전극 간격을 접근시킬 때 2000KHz 정도의 진동이 관찰되었다. 또한 negative glow의 안쪽에서는, 전극간격이 변화에 따라 플라즈마 진동 형태가 매우 다양하였는데, Fig. 8A는 전형적인 사인곡선 형태의 진동파형을 보여 주고, Fig. 8B는 더욱 잡음이 심한 진동 파형을 보여 주며, 그리고 Fig. 8C는 혼합된 형태의 진동파형을 보여 준다. 마지막으로 양극이 cathode dark region 안으로 이동함에 따라 진동은 나타나지 않았다. 이같은 경향은 거리에 따른 진동수의 변화가 거의 없는 425V를 제외하고는 비슷하다.

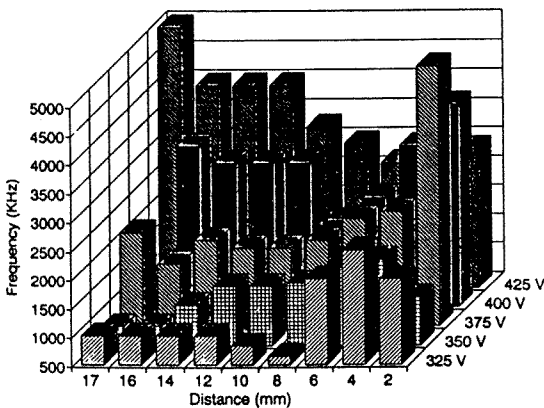
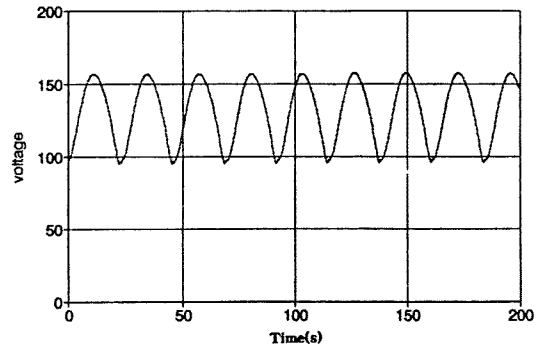


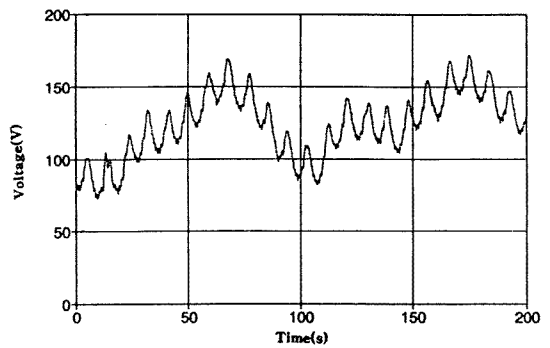
Fig. 7. Effect of discharge distance on plasma frequency at 3.0 torr pressure

4. 결론

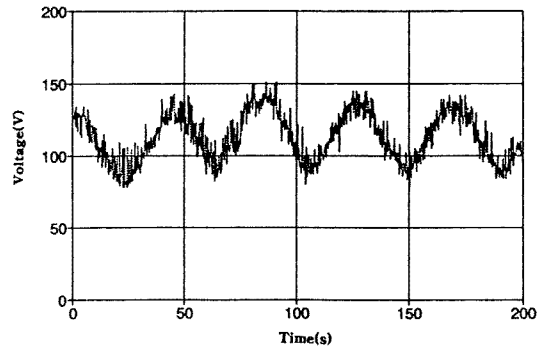
본 실험 결과들은 여러 가지 실험 변수 조건에 따른



(A)



(B)



(C)

Fig. 8. Various shapes of oscillation in a negative glow region  
 (A) 2.5mm discharge gap (B) 2.0mm discharge gap (C) 1.7mm discharge gap

플라즈마의 진동 경향과, 전극간격에 따른 주파수 변화를 측정하였다. 비록 매우 복잡하게 나오는 플라즈마 진동에 대해서 명확한 결과를 얻기는 힘들었지만, 이

러한 결과들로부터 플라즈마 내에서 일어나는 특성들에 대하여 정성적인 메카니즘과 앞으로 기체크로마토그래프의 검출기로 사용되어질 수 있음을 알 수 있었다. 낮은 압력에서의 전극간격의 변화는 전류가 상대적으로 작게 변화하는 구간에서 한 가지 형태 이상의 플라즈마 진동을 관찰할 수 있었다.

### 5. 감사의 글

본 연구는 1993년 과학재단 국제공동연구비에 의하여 이루어진 연구이며 이에 깊은 감사를 드립니다.

### 인용문헌

1. *Conference on Phenomena in Ionized Gases 1971*; Fernald Parsons & Co. Ltd. : Oxford, England, 1971 ; pp. 365-403.
2. R. N. Franklin, *Plasma Phenomena in Gas Discharge*, Clarendon Press : Oxford, England, 1976.
3. N. L. Oleson, ; Cooper, A. W. Moving Striations. *In Advances in Electronics and Electron Physics* ; Marton, L. Ed. : Academic press : New York, 1968 ; Vol. 24.
4. J. Harley : *Pretorius, V. Nature*, **178**, 1244(1956).
5. R. C. Pitkethly, *Anal. Chem.* **8**, 1309-1314(1958).
6. A. A. Zaitsev, *Bull. Moscow State Univ.*, **9**, 55(1950).